

STAT

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

О. А. Алекин (ответственный редактор), С. В. Бруевич,
Н. В. Веселовский (зам. ответственного редактора),
А. П. Виноградов и П. Н. Палей

Том XX



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1953

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
3	1 сн.	6 сброс	6) сброс
4	19 св. ф-ла	V_{II}	V_{II}
7	табл. 3, 3 графа	274.3	273,3
11	5 св.	большую	большую
21	2 сп.	территори	территории
58	8 сн.	в во	во
85	8 св. ф-ла	к	K_K

«Гидрохимические материалы», т. XX

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

М. И. КРИВЕНЦОВ, К. Г. ЛАЗАРЕВ и И. Г. ФЕСЕНКО.

К ВОПРОСУ О МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ
КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА И ЧАСТИ р. ВОЛГИ
ОТ ВОДОХРАНИЛИЩА ДО г. ВОЛЬСКА

Расчет минерализации воды в настоящее время — необходимое условие проектирования вновь сооружаемых водохранилищ. Этому вопросу придается важное значение потому, что в созданных водохранилищах установлено наличие существенных изменений минерализации воды по сравнению с ее величиной в реке до зарегулирования. Эти факты отмечены для ряда водохранилищ Донбасса [1], Веселовского водохранилища Манычской системы [2], Днепровского [3], Рыбинского [4] и др.

Сооружение Куйбышевского водохранилища, вода которого будет использована для орошения Поволжья, для промышленных и бытовых нужд, изменит минерализацию воды Волги не только на участке водохранилища, но окажет влияние и на минерализацию воды реки, находящейся ниже водохранилища.

В одной части настоящей работы рассматривается будущая минерализация Куйбышевского водохранилища, а в другой — изменение минерализации воды Волги от Куйбышевской плотины до г. Вольска, т. е. примерно до пункта, до которого распространится влияние режима Сталинградского водохранилища.

I. МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Куйбышевское водохранилище на Волге будет одним из самых крупных искусственных водоемов в мире. Оно распространится по Волге за г. Чебоксары и по Каме выше устья р. Вятки. Полезный объем водохранилища будет равен 19,5 км³, а площадь водной поверхности около 5 тыс. км² [5].

Характерная особенность Куйбышевского водохранилища — его залительная проточность. При среднегодовом стоке Волги в районе г. Куйбышева порядка 240 км³ вода в водохранилище в течение года будет неоднократно сменяться.

Минерализация воды водохранилища и изменение ее в течение года зависят от ряда факторов. К ним относятся:

- 1) минерализация воды притока; 2) потеря воды из водохранилища на испарение и образование льда; 3) изменение грунтового питания водохранилища; 4) выщелачивание солей из ложа водохранилища и с поверхности периодически обнажаемых почво-грунтов; 5) биологические и биохимические процессы в воде водохранилища и в грунтах его ложа; 6) сброс сточных бытовых и промышленных вод.

В настоящей работе учтено влияние первых четырех перечисленных факторов. Влияние на минерализацию воды биологических и биохимических процессов, а также сброса сточных вод не учитывается вследствие отсутствия необходимых данных.

1. Изменение минерализации воды водохранилища вследствие испарения, ледообразования и ледотаяния

Испарение с водной поверхности водохранилищ часто, особенно для водохранилищ, расположенных в зоне недостаточного увлажнения, весьма важный фактор увеличения минерализации их воды. Степень влияния этого фактора зависит главным образом от климатических условий района водохранилища, его режима и морфологии (площадь, объем).

Расчет ожидаемой минерализации воды водохранилища (с учетом влияния потерь на испарение, минерализации воды притока и водного режима водохранилища) в известных нам работах Н. М. Бочкова [6, 7], Г. И. Попова [2], О. А. Алекина [8], Я. Ф. Плещкова [1] и П. П. Воронкова [4], касающихся расчета минерализации воды водохранилищ, производится по следующей формуле (в принятых нами обозначениях), составленной на основе водного и ионного баланса:

$$M_k = \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} - M_{ct} V_{ct}}{V_n + V_{np} - V_{ct} - V_{ исп}},$$

где M_k — ожидаемая минерализация воды водохранилища в конце расчетного периода;

M_n — минерализация воды водохранилища в начале расчетного периода;

M_{np} — средняя минерализация притока за расчетный период;

V_n — объем водохранилища в начале расчетного периода;

V_{np} — объем притока за расчетный период;

M_{ct} — средняя минерализация воды в объеме V_{ct} ;

V_{ct} — объем стока воды из водохранилища за расчетный период (водопотребление, фильтрация, холостые сбросы);

$V_{ исп}$ — превышение объема испарившейся с поверхности водохранилища воды над объемом осадков, выпавших на поверхность водохранилища.

П. П. Воронков [4] учитывает, кроме того, при расчете минерализации воды Рыбинского водохранилища объем и минерализацию воды, пошедшей на образование льда в водохранилище, и объем и минерализацию воды, получившейся при таянии льда. Н. М. Бочков [6, 7] считает величину M_{ct} равной

$$\frac{M_n V_n + M_{np} V_{np}}{V_n + V_{np}}.$$

Остальные авторы приравнивают M_{ct} величине $\frac{M_n + M_k}{2}$.

Учитывая указание Н. М. Бочкова [6] на то, что минерализация стока находится в функциональной зависимости от начальной минерализации

* Следует указать, что ориентировочную величину минерализации воды Куйбышевского водохранилища П. П. Воронков [4] рассчитывает по формуле

$M_k = M_{np} \frac{V_{np}}{V_{np} - V_{ исп}}$. Формула дана в принятых нами обозначениях.

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 5

воды в водохранилище и минерализации воды притока, и замечание Г. И. Попова [2] о зависимости M_{ct} также от потери воды из водохранилища на испарение, в наших расчетах M_{ct} принято равным

$$\frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} + M_l V_{lt} - M_l V_{lo}}{V_n + V_{np} + V_{lt} - V_{lo} - V_{ исп}},$$

где M_n — минерализация льда;

V_{lt} — объем воды, получившейся при таянии льда;

V_{lo} — объем воды, израсходованной на образование льда.

Примененная нами формула расчета имеет следующий вид:

$$M_n = \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} + M_l V_{lt} - M_l V_{lo} - M_{ct} V_{ct}}{V_n + V_{np} + V_{lt} - V_{lo} - V_{ct} - V_{ исп}}.$$

В зависимости от периода, для которого производится расчет минерализации воды водохранилища, отдельные члены формулы выпадают. Так, для весеннего периода формула имеет вид

$$M_n = \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} + M_l V_{lt} - \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} + M_l V_{lt}}{V_n + V_{np} + V_{lt} - V_{ исп}} V_{ct}}{V_n + V_{np} + V_{lt} - V_{ct} - V_{ исп}};$$

для летне-осеннего периода и года в целом

$$M_n = \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} - \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np}}{V_n + V_{np} - V_{ исп}} V_{ct}}{V_n + V_{np} - V_{ исп} - V_{ct}};$$

для зимнего периода

$$M_n = \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} - M_l V_{lo} - \frac{M_n V_n + M_{np} V_{np} - M_l V_{lo}}{V_n + V_{np} - V_{lo} - V_{ исп}} V_{ct}}{V_n + V_{np} - V_{lo} - V_{ct} - V_{ исп}}.$$

При расчете минерализации воды Куйбышевского водохранилища за объем притока принят расход Волги в незарегулированных условиях у пос. Поляна им. Фрунзе (около 40 км ниже створа плотины), с учетом трансформации его Рыбинским водохранилищем.

Средневзвешенная минерализация воды притока для года и его отдельных сезонов вычислена по данным о минерализации и расходе воды Волги у того же пункта.

Малочисленность данных о химическом составе воды Волги не позволила произвести расчета минерализации воды реки для разных по водности лет. Средняя минерализация воды по сезонам года и для года в целом вычислена по данным для всех лет, причем одни и те же средние величины применялись при расчетах минерализации воды водохранилища для различных по водности лет.

Полученные величины минерализации воды приведены в табл. 1

Таблица 1

Среднесезонный и среднегодовой химический состав воды Волги у пос. Поляна им. Фрунзе

Сезоны	Единица измерения	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	Mg''	Ca''	Na' по разности	Сумма ионов
Весна (IV—VI)	мг/л % экв.	12,0 5,5	48,4 14,8	110,7 29,7	7,5 10,1	40,7 33,2	9,5 6,7	223,8 100,0
Лето—осень (VII—XI)	мг/л % экв.	18,4 5,2	88,2 18,5	159,3 26,3	15,9 18,2	59,2 30,1	15,5 6,7	357,2 100,0
Зима (XII—III)	мг/л % экв.	20,7 5,2	101,6 18,7	180,8 26,1	16,1 11,7	72,8 32,1	16,2 6,2	408,2 100,0
Год (IV—III)	мг/л % экв.	14,7 5,4	62,0 16,7	181,7 27,9	10,7 11,4	49,4 31,9	11,8 6,7	280,3 100,0

Расчет минерализации воды водохранилища по объему притока и химическому составу воды у пос. Поляна им. Фрунзе позволил учесть не только водный и ионный сток рек Волги и Камы в верховьях водохранилища, но и косвенно водный и ионный сток поверхностных и грунтовых вод прибрежной полосы водохранилища, данных о котором или совершенно нет, или они далеко не достаточны для непосредственного расчета стока.

Минерализацию льда принимаем равной 80 мг/л, т. е. примерно 20% минерализации воды зимой, как это было установлено для Рыбинского водохранилища П. П. Воронковым [4].

Превышение испарения над осадками принято равным 400 мм в средний по влажности год, 600 мм в засушливый год и 200 мм во влажный год. Распределение потерь на испарение из водохранилища по месяцам приведено в табл. 2.

Таблица 2

Месячные потери на испарение из водохранилища, мм

Год	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Всего за год
Засушливый	-10	-10	-12	60	91	82	121	129	96	48	19	-14	600
Средний	-16	-14	-18	54	72	55	90	96	69	25	7	-20	400
Влажный	-22	-20	-26	51	53	27	61	67	42	1	-6	-28	200

Расчет минерализации воды Куйбышевского водохранилища был выполнен для различных по водности лет (маловодных, средневодных и многоводных), для года в целом и по сезонам года: весна (апрель—июнь), лето—осень (июль—ноябрь) и зима (декабрь—март).

Чтобы получить данные об изменениях минерализации воды водохранилища в процессе его эксплуатации в условиях водного режима характерных лет, расчет производился для последовательного ряда

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 7

одинаковых по водности лет, пока расчетная минерализация воды в водохранилище не достигала постоянной величины.

Вследствие значительного превышения объема притока над объемом водохранилища принято, что Куйбышевское водохранилище будет заполнено весенними водами одного года. Поэтому расчет изменения минерализации воды в период заполнения водохранилища не производился, и за начальную минерализацию воды водохранилища принята средняя минерализация воды Волги в незарегулированных условиях для весны. Результаты расчетов приведены в табл. 3. В этой таблице в скобках поставлена начальная минерализация воды водохранилища после его заполнения.

Таблица 3

Изменение минерализации воды Куйбышевского водохранилища
в процессе его эксплуатации в различные по водности годы

Годы	Сезоны года	Величина минерализации воды в различные годы эксплуатации, мг/л					
		1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
Маловодные	Весна (IV—VI)	(223,8)	253,8	255,6	255,8	255,8	—
	Лето—осень (VII—XI)	296,0	311,2	312,2	312,3	312,3	—
	Зима (XII—III)	355,4	363,6	364,2	364,2	—	—
	Год (IV—III)	271,0	281,6	283,9	284,5	284,6	284,6
Средневодные	Весна (IV—VI)	(223,8)	244,2	244,9	244,9	—	—
	Лето—осень (VII—XI)	309,2	317,1	317,3	317,3	—	—
	Зима (XII—III)	364,6	368,9	369,0	369,0	—	—
	Год (IV—III)	274,8	280,8	282,0	282,1	282,1	—
Многоводные	Весна (IV—VI)	(223,8)	240,2	240,4	240,4	—	—
	Лето—осень (VII—XI)	322,6	327,3	327,4	327,4	—	—
	Зима (XII—III)	375,6	377,8	377,8	—	—	—
	Год (IV—III)	275,6	281,2	281,8	281,8	—	—

Как видно из приведенных в табл. 3 величин, постоянная минерализация воды устанавливается в маловодные годы на 5-й год эксплуатации водохранилища, в средневодные годы — на 4-й и в многоводные — на 3-й.

Для сопоставления минерализации воды водохранилища с минерализацией воды Волги у пос. Поляна им. Фрунзе в различные по водности годы составлена табл. 4.

Таблица 4

Минерализация воды Куйбышевского водохранилища и минерализация воды Волги у пос. Поляна им. Фрунзе до зарегулирования

Сезоны года	Средняя минерализация воды до зарегулирования	Минерализация воды водохранилища, мг/л									
		Маловодные годы		Отклонение от минерализации воды до зарегулирования		Средневодные годы		Отклонение от минерализации воды до зарегулирования		Многоvodные годы	
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
Весна (IV—VI)	223,8	255,8	+32	+14	244,9	+22	+10	240,4	+17	+8	
Лето—осень (VII—XI)	357,2	312,3	-45	-12	317,3	-40	-11	327,4	-30	-8	
Зима (XII—III)	408,2	364,2	-44	-11	369,0	-39	-10	377,8	-30	-7	
Год (IV—III)	280,3	284,6	+4,3	+1,5	282,1	+1,8	+0,6	281,8	+1,5	+0,5	

В наибольшей степени минерализация воды водохранилища изменяется в маловодные годы и меньше всего в многоvodные, т. е. минерализация воды водохранилища зависит от его водного режима. По сравнению с минерализацией воды до зарегулирования минерализация воды водохранилища возрастет весной на 17—32 мг/л, или на 8—14%, и уменьшится летом—осенью и зимой на 30—45 мг/л, или на 7—12%. Таким образом, в водохранилище произойдет выравнивание минерализации воды по сезонам года. Среднегодовая минерализация воды практически не изменится — возрастет всего на 1,5—4,3 мг/л, т. е. на 0,5—1,5%.

В связи с сооружением Горьковского водохранилища на Волге и Молотовского на Каме [5] минерализация воды, заполняющей Куйбышевское водохранилище, будет выше, чем минерализация воды Волги весной у пос. Поляна им. Фрунзе до зарегулирования, которая была положена в основу изложенного выше расчета. Поэтому был произведен расчет минерализации воды Куйбышевского водохранилища при других, предположительных величинах минерализации воды, заполняющей водохранилище, и при допущении, что минерализация воды притока в водохранилище с его верховьев будет на 25% выше минерализации воды Волги весной до зарегулирования.

Расчет сделан для последовательного ряда лет до достижения постоянной величины минерализации воды водохранилища.

Результаты этих расчетов даны в табл. 5.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что минерализация воды водохранилища при установленемся режиме не зависит от минерализации воды, которой будет заполняться водохранилище в начальный период, но находится в прямой зависимости от минерализации воды притока с верховьев водохранилища. Увеличение минерализации притока

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 9

Таблица 5.

Минерализация воды Куйбышевского водохранилища в зависимости от предположительной минерализации воды, заполняющей водохранилище, и минерализации воды притока с его верховьев

Сезоны года	Минерализация воды, мг/л			
	Вода, заполняющая водохранилище в начальный период	Приток с верховьев водохранилища	Минерализация водохранилища при установленном режиме	
			в условиях последовательных маловодных лет	в условиях последовательных многоводных лет
Весна (IV—VI)	200,0	223,8	255,7	238,7
	223,8	223,8	255,7	238,7
	247,6	223,8	255,7	238,7
	366,6	223,8	255,7	238,7
	408,2	223,8	255,7	238,7
	450,0	223,8	255,7	238,7
	279,7	279,7	319,3	298,3
Лето—осень (VII—XI)	200,0	357,2	310,9	327,5
	223,8	357,2	310,9	327,5
	247,6	357,2	310,9	327,5
	366,6	357,2	310,9	327,5
	408,2	357,2	310,9	327,5
	450,0	357,2	310,9	327,5
	279,7	446,5	388,5	409,4
Зима (XII—III)	200,0	408,2	364,2	375,2
	223,8	408,2	364,2	375,2
	247,6	408,2	364,2	375,2
	366,6	408,2	364,2	375,2
	408,2	408,2	364,2	375,2
	450,0	408,7	364,2	375,2
	279,7	510,3	455,9	469,4
Год (IV—III)	200,0	280,3	285,4	281,0
	223,8	280,3	285,4	281,0
	247,6	280,3	285,4	281,0
	366,6	280,3	285,4	281,0
	408,2	280,3	285,4	281,0
	450,0	280,3	285,4	281,0
	279,7	350,4	356,6	351,2

на 25% по сравнению с минерализацией воды до зарегулирования вызвало и увеличение минерализации воды водохранилища также на 25%.

Минерализацию воды Куйбышевского водохранилища, равную величинам, приведенным в табл. 4, можно ожидать только вблизи створа плотины. К верховьям водохранилища минерализация его воды, вследствие большой длины водохранилища, будет изменяться и приближаться к минерализации воды Волги и Камы при впадении их в водохранилище. Величину минерализации воды в отдельных пунктах водохранилища, расположенных по его длине, точно рассчитать невозможно. Некоторое представление об изменении минерализации воды водохранилища по его длине может дать сопоставление минерализации воды Волги и Камы в незарегулированных условиях в отдельных пунктах района водохранилища. Для этого вычислена средневзвешенная минерализация воды Волги по сезонам года у г. Чебоксар и г. Тетюши и воды Камы у г. Чистополя. Полученные величины приведены в табл. 6.

Таблица .6

Среднезишенная минерализация воды Куйбышевского водохранилища, воды Волги у г. Чебоксар, г. Тетюши и пос. Поляна им. Фрунзе и воды Камы у г. Чистополя для среднего по водности года

Водоем	Пункт	Минерализация воды, мг/л			
		Весна (IV—VI)	Лето— осень (VII—XI)	Зима (XII—III)	Год (IV—III)
Куйбышевское водохранилище	У плотины	244,9	317,3	369,0	282,1
Волга	Поляна им. Фрунзе	223,8	357,2	408,2	280,8
Волга	Тетюши	223,1	389,5	354,8	268,9
Волга	Чебоксары	157,0	273,8	384,5	206,8
Кама	Чистополь .	239,0	424,1	504,7	347,4

2. Влияние изменения грунтового питания на минерализацию воды водохранилища

В районе водохранилища Волга дренирует воды широко развитых татарского и казанского ярусов, нижнепермских отложений, обнажающихся на ограниченной площади в северных участках водохранилища, породы карбона, юрские, меловые и третичные.

Минерализация этих вод в общем невелика и для вод татарского яруса не превышает 500 мг/л, для вод казанского яруса колеблется в пределах 400—1000 мг/л. Юрские, меловые, третичные породы и породы карбона, содержат пресные, маломинерализованные воды, минерализация которых лишь редко превышает 1000 мг/л [9]. Наиболее минерализованными будут воды нижнепермских отложений — до нескольких граммов в литре [9], но выходы этих вод в районе водохранилища незначительны.

Сооружение водохранилища вызовет подпор грунтовых вод и в связи с этим некоторое смещение их подземного водораздела в сторону водохранилища и соответственное уменьшение притока грунтовых вод в водохранилище.

В то же время минерализация грунтовых вод в результате подъема их под влиянием подпора водохранилища не должна увеличиться, а, наоборот, следует ожидать некоторого уменьшения ее вследствие большей промытости пород, находящихся в естественных условиях в зоне аэрации.

Таким образом, следует считать, что вызванное сооружением водохранилища изменение грунтового питания его не может привести к повышению минерализации его воды; возможно даже некоторое уменьшение понного стока грунтовых вод, но величина этого уменьшения при большом расходе водохранилища не окажет практического влияния на минерализацию его воды.

3. Влияние почво-грунтов ложа водохранилища на минерализацию его воды

Куйбышевским водохранилищем будут затоплены пойменные террасы Волги и Камы почти на всем протяжении водохранилища. Частично подвергается затоплению первая падпойменная терраса и в значительно меньшей части вторая падпойменная терраса.

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 11

Почвенный покров второй надпойменной террасы левого берега Волги составляют легко- или среднесуглинистые долинные глубокие, но мало-гумусные черноземы. Край террасы иногда приподнят в виде вала, сложенного из песка и заросшего лесом. В пределах Татарской АССР преобладают выщелоченные и слабовыщелоченные черноземы; большую площадь занимают также обыкновенные черноземы.

По правому берегу Волги и Камы в северных частях Татарской и Чувашской АССР залегают серые и светлосерые слабооподзоленные глинистые и суглинистые лесостепные почвы, переходящие в пределах Ульяновской области в слабовыщелоченные глинистые черноземы. В пределах Куйбышевской области почвы переходят в выщелоченные черноземы более легкого механического состава.

Первая надпойменная терраса, вообще слабо выраженная, покрыта долинными черноземами, то глинистыми, то супесчаными. Встречаются луговые солонцы.

Пойменная терраса Волги и Камы развита значительно больше, чем первая надпойменная терраса. На прирусловой части этой террасы преобладает слонистый новый аллювий песчаный или иловато-песчаный, заросший лесом или покрытый лугами. В притеррасовой полосе аллювиальные слонистые песчаные почвы сменяются глинистыми, слабогумусированными с зернистой структурой, более или менее заболоченными почвами [10].

Содержание водорастворимых солей в затопляемых почвах весьма невелико. Так, почвы южной зоны затопления — Куйбышевской области — содержат водорастворимых сульфатов и хлоридов, по данным Носина и др. [11], лишь тысячные доли процента. Почвы северной зоны затопления еще беднее водорастворимыми солями.

Только на отдельных участках правобережья встречаются породы со значительным содержанием водорастворимых соединений: оползневые глины Ульяновской области содержат до 4% растворимых солей, но площиади таких участков составляют незначительную долю общей площиади затопления.

Влияние почво-грунтов, постоянно покрытых водой, на минерализацию воды водохранилища будет незначительно.

В первые годы эксплуатации водохранилища будет происходить выщелачивание этих почво-грунтов, но количество поступающих из них солей будет невелико. Если принять, что водохранилищем будет затоплено около 4000 км^2 почво-грунтов (из площиады водохранилища, равной примерно 5000 км^2 , следует отнять площиаду водной поверхности затопляемой части Волги и Камы), что соли будут вымываться из слоя почво-грунтов толщиной 0,5 м, что объемный вес затопляемых почво-грунтов равен 2,5 и что среднее содержание в них водорастворимых солей равно 0,01%, то всего в течение года поступит в водохранилище около 500 тыс. т солей. При среднегодовом стоке Волги в районе г. Куйбышева около 240 км^3 поступающие из почво-грунтов в водохранилище соли увеличат минерализацию его воды на $\sim 2 \text{ мг/л}$. Эту величину можно не принимать во внимание при расчетах минерализации воды Куйбышевского водохранилища. В последующие годы, вследствие неизбежного заполнения дна, солевой обмен будет затруднен, и соли почво-грунтов практически не будут поступать в водохранилище.

Что касается части ложа, которая будет периодически обнажаться, то здесь в результате испарения с поверхности обнаженной поймы водохранилища и неглубокого залегания грунтовых вод будет происходить по капиллярам подъем последних и накопление солей на поверхности

и в некапиллярных промежутках почвы. Хотя обнажаемый участок ложа будет занимать значительную площадь, большого накопления солей на его поверхности ожидать нельзя, вследствие незначительного содержания водорасторимых солей в почвах поймы и малой минерализации воды притока с верховьев водохранилища весной, водами которого будет затапливаться и пропитываться пойма водохранилища. Правильность предположения о незначительности накопления солей в почво-грунтах периодически обнажаемого ложа водохранилища подтверждается и тем, что на почвах поймы в естественных условиях не наблюдается процессов засоления [10].

Все изложенное выше позволяет заключить, что почво-грунты зоны затопления водохранилища, как постоянно покрытые водой, так и периодически обнажаемые, окажут весьма незначительное влияние на минерализацию воды в водохранилище, которое не будет иметь практического значения.

ВЫВОДЫ

1. Минерализация воды Куйбышевского водохранилища в первые годы его эксплуатации в результате потерь на испарение будет изменяться, пока не достигнет постоянной устойчивой величины при установленном режиме водохранилища. Для этого в многоводные годы потребуется 3 года, в средневодные — 4 года и в маловодные — 5 лет.

2. Величина среднегодовой минерализации воды водохранилища при установленном режиме в условиях многоводных лет возрастет по сравнению с минерализацией Волги на 0,5% и достигнет 281,8 мг/л, для средневодных лет возрастет на 0,6% и достигнет 282,1 мг/л, для маловодных лет возрастет на 1,5% и достигнет 284,6 мг/л.

3. Величина средней минерализации воды при установившемся режиме для весеннего периода возрастет в зависимости от водности года на 8—14% и достигнет 240,4—255,8 мг/л, а для летне-осеннего и зимнего периодов уменьшится на величину порядка 7—12% и станет равной для лета—осени 327,4—312,3 мг/л, а для зимы 377,8 и 364,2 мг/л.

4. При увеличении минерализации воды притока с верховьев водохранилища, при прочих равных условиях, на 25%, на такую же величину возрастает и минерализация воды водохранилища как по сезонам года, так и среднегодовая.

5. Минерализация воды водохранилища при установленном режиме не зависит от минерализации воды, которой будет заполнено водохранилище в начальный период.

6. Изменение грунтового питания, которое будет вызвано подпором грунтовых вод водохранилищем, практически не повлияет на минерализацию воды последнего.

7. Количество выпадающих солей из почво-грунтов, как постоянно затапливаемых водохранилищем, так и периодически обнажаемых, будет весьма незначительно по отношению к объему притока и поэтому не окажет сколько-нибудь заметного влияния на минерализацию воды водохранилища.

II. МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ ВОЛГИ МЕЖДУ КУЙБЫШЕВСКОЙ ПЛОТИНОЙ И Г. ВОЛЬСКОМ

На участке Волги между Куйбышевской плотиной и г. Вольском в реку впадает небольшое число притоков, годовой сток которых составляет около 4,5 км³. Грунтовое питание реки на этом участке равно при-

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 13

мерно 4,9 км³. Поверхностный и грунтовый сток составляют по отношению к общему стоку реки всего около 4%. В силу этого рассматриваемый участок реки имеет транзитный характер, и минерализация его воды определяется в основном минерализацией поступающей сверху речной воды.

После создания Куйбышевского водохранилища минерализация воды реки ниже плотины будет также в основном зависеть от воды, поступающей из водохранилища.

Но в связи с тем, что минерализация воды в водохранилище будет иной, чем в Волге до зарегулирования, произойдет изменение минерализации воды и на участке реки ниже плотины.

Минерализация воды на рассматриваемом участке реки после сооружения водохранилища может быть охарактеризована минерализацией ее в двух пунктах участка: у плотины и у г. Вольска.

Минерализация воды у плотины будет равна минерализации воды в водохранилище.

Минерализацию воды у г. Вольска можно определить, пользуясь следующей формулой, составленной на основе уравнения водно-солевого баланса:

$$M_2 = \frac{M_1 V_1 + m\vartheta + m_1 v_1 \pm m_2 v_2 \pm S}{V_2}, \quad (1)$$

где V_1 — сезонный или годовой сток реки в верхнем пункте рассматриваемого участка реки;

V_2 — то же, в нижнем пункте рассматриваемого участка реки;

M_2 и M_1 — средняя минерализация воды в объемах V_2 и V_1 ;

ϑ и v_1 — сезонный или годовой сток притоков и грунтовых вод на данном участке реки;

v_2 — потеря водного стока реки на фильтрацию в пойму и возвратный сток ранее потерянных вод;

m , m_1 , m_2 — средняя минерализация воды в объемах ϑ , v_1 , v_2 ;

S — изменение минерализации речной воды вследствие ионного обмена с почво-грунтами русла и поймы реки.

Мы не располагаем данными о потерях водного стока в результате пропитывания поймы и о возврате этих вод. Нет также данных об изменении минерализации речной воды вследствие ионного обмена ее с почво-грунтами русла и поймы и данных о минерализации воды грунтового стока в Волгу на рассматриваемом ее участке. Кроме того, имеющихся данных о минерализации воды притоков далеко не достаточно, чтобы непосредственно рассчитать пониженный сток этих притоков в Волгу.

Поэтому при расчете минерализации воды Волги у г. Вольска была применена упрощенная формула

$$M_2 = \frac{M_1 V_1 + \Sigma m\vartheta}{V_2}, \quad (2)$$

где $\Sigma m\vartheta$ равно сумме слагаемых $m\vartheta$, $m_1 v_1$, $m_2 v_2$ и S формулы (1). Величина V_2 была вычислена по формуле

$$V_2 = V_1 + \vartheta - V_{\text{исп}}. \quad (3)$$

Величины ϑ и $m\vartheta$ обозначают приращение водного и ионного стока Волги на участке пос. Поляна им. Фрунзе—Вольская гидрометрическая станция (около 20 км ниже г. Вольска). Приращение водного стока вычислено по разности среднемесячных расходов Волги у указанных пунк-

тов по средним данным за 10 лет с учетом потерь на испарение с поверхности реки. Приращение ионного стока было вычислено по разности ионного стока у этих же пунктов по сезонам года и для года в целом. Полученные величины приведены в табл. 7.

Таблица 7

Приращение стока воды и ионного стока Волги на участке
Поляна им. Фрунзе — Вольская гидрометрическая станция

Приращение	Весна	Лето—осень	Зима	Год
Стока воды, км ³ . . .	3,02	4,94	1,73	9,69
Ионного стока, млн. т.	3,04	1,19	0,91	5,14

Для проверки точности полученной величины стока был вычислен годовой сток притоков Волги и грунтового питания на этом же участке. Годовой сток притоков был определен на основании данных о стоке притоков Волги, приведенных в работе К. П. Воскресенского [12].

При этом модуль стока для р. Сок принят равным модулю стока р. Кондурчи, ее притока.

Годовой сток р. Самары вычислен по среднему стоку ее у с. Алексеевки (47 км от устья Самары, ниже впадения в нее р. Б. Кинелли) для июля—декабря и января—марта и по среднему модулю стока для апреля—июня у с. Максимовки (141 км от устья Самары).

Сток р. Чапаевки получен по модулю стока этой реки у с. Подъем-Михайловского (203 км от устья).

Сток р. Сызрань рассчитан по модулю стока этой реки, найденному по изолиниям карты модуля стока.

Сток р. Чагры вычислен по ее модулю стока у с. Новотулки (79 км от устья).

Для Малого Иргиза сток получен по модулям стока у с. Селезнихи (95 км от устья), а для Большого Иргиза — у с. Березово (223 км от устья).

Для определения годового стока р. Степной Безепчук и других мелких притоков Волги, а также с берегов Волги модуль стока принят равным 1,0 — среднее из модулей стока рек Чапаевки и Чагры.

Результаты расчета приведены в табл. 8.

Величина грунтового питания реки на рассматриваемом ее участке была рассчитана по приращению расходов Волги на этом участке в январе и феврале, как это сделано Б. В. Поляковым [13] при расчете водного баланса Нижней Волги. При этом расход грунтового питания за три лаводочных месяца не учитывался в связи с тем, что в лаводочный период при высоком уровне воды в реке грунтовое питание уменьшается и даже прекращается. За расход января—февраля взяты средние величины этих расходов для тех же 10 лет, по которым рассчитано приращение стока Волги в табл. 7.

Годовой сток грунтового питания в результате указанных расчетов оказался равным 4,9 км³.

Суммарный сток поверхностных и грунтовых вод, таким образом, равен 9,4 км³, что хорошо совпадает с величиной приращения годового стока Волги (табл. 7), равной 9,69 км³. Хорошая сходимость этих вели-

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 15°

чии достаточно обосновывает величины приращения стока воды и ионного стока, приведенные в табл. 7.

Таблица 8
Годовой сток притоков Волги, млн. м³

Река	Площадь бассейна, км ²	Модуль стока, л/сек. на 1 км ²	Средний годовой сток
Сок	11280	2,1	747
Самара	46460	(1,1)	1589
Чапаевка	4210	1,2	159
Сызрань	5550	3,0	525
Чагра	3510	0,8	88
М. Иргиз	3850	1,6	194
Б. Иргиз	23980	1,3	988
Мелкие притоки и берег	8160	(1,0)	257
Всего	107 000	—	4542

После сооружения Куйбышевского водохранилища грунтовое питание нижнего бьефа его несколько возрастет вследствие некоторого изменения направления грунтового потока, вызванного подпором грунтовых вод водохранилищем. В связи с этим несколько увеличится и ионный сток грунтовых вод. Как показали расчеты возможного прироста расхода грунтового питания, увеличение расхода будет порядка 3 км³, что составит несколько больше 1% всего стока из водохранилища в нижний бьеф. Примерно на 1% по отношению к ионному стоку из водохранилища возрастет и ионный сток грунтового питания. Эта величина лежит в пределах ошибки расчета. По данным П. П. Вороинова [4], по Рыбинскому водохранилищу расхождения между рассчитанной величиной минерализации воды и найденной по результатам химического анализа находятся в пределах 1,1—16,0%. Поэтому влияние увеличения грунтового питания на минерализацию реки не учитывалось.

Данные о приращении водного и ионного стока на рассматриваемом участке реки позволили рассчитать по формулам (2) и (3) минерализацию воды Волги у г. Вольска, которую она будет иметь после сооружения водохранилища и достижения постоянной величины минерализации воды последнего. Эти расчеты сделаны для условий маловодных и средневодных лет. Полученные результаты приведены в табл. 9. В этой же таблице приведены величины минерализации воды реки у плотины после сооружения водохранилища и минерализации воды реки у Поляны им. Фрунзе п. Вольска в незарегулированных условиях.

Как видно из табл. 9, минерализация воды Волги на участке Куйбышевская плотина—г. Вольск после сооружения водохранилища становится иной, чем была до зарегулирования. Средневесенняя и среднегодовая минерализации возрастают, а среднелетне-осенняя и среднесезонная минерализации снижаются. Это приведет к выравниванию минерализации воды данного участка Волги по сезонам года. При этом в маловодные годы выравниенность минерализации воды реки будет выражена в большей мере, чем в средневодные годы.

Таблица 9

Среднесезонная и среднегодовая минерализация воды Волги
на участке Куйбышевская плотина — г. Вольск

Пункт	Весна (IV-VI)	Лето—осень (VII-XI)	Зима (XII-III)	Год (IV-III)
До сооружения водохранилища, мг/л				
Пос. Поляна им. Фрунзе г. Вольск	228,8 244,4	357,2 345,9	403,2 419,7	280,8 294,4
После сооружения водохранилища, мг/л				
у плотины:				
а) Маловодные годы	255,8	312,3	364,2	284,6
б) Средневодные »	244,9	317,3	369,0	282,1
г. Вольск:				
а) Маловодные годы	293,6	305,6	372,2	312,4
б) Средневодные »	264,8	312,0	374,0	303,6
Изменение минерализации воды после сооружения водохранилища, %				
у плотины:				
а) Маловодные годы	+14,3	-12,6	-10,8	+1,5
б) Средневодные »	+ 9,6	-11,2	- 9,6	+0,6
г. Вольск:				
а) Маловодные годы	+20,1	-11,6	-11,3	+6,1
б) Средневодные »	+ 8,3	- 9,8	-10,9	+3,1

ВЫВОДЫ

1. После сооружения Куйбышевского водохранилища минерализация воды Волги на участке Куйбышевская плотина — г. Вольск изменится, по сравнению с минерализацией воды этого участка до зарегулирования, в двух направлениях. Во-первых, произойдет выравнивание минерализации воды по сезонам года в результате регулирующего действия Куйбышевского водохранилища. Во-вторых, возрастет среднегодовая минерализация воды, вследствие более высокой минерализации воды, поступающей из Куйбышевского водохранилища, чем имела Волга в неизрегулированных условиях.

2. Минерализация воды у плотины будет равна в маловодные годы: весной 255,8 мг/л, летом—осенью 312,3 мг/л, зимой 364,2 мг/л и среднегодовая 284,6 мг/л; в средневодные годы, соответственно: 244,9; 317,3; 369,0 и 282,1 мг/л.

У г. Вольска минерализация воды Волги станет равной в маловодные годы: весной 293,6 мг/л, летом—осенью 305,6 мг/л, зимой 372,2 мг/л и среднегодовая 312,4 мг/л; в средневодные годы, соответственно: 264,8; 312,0; 374,0 и 303,6 мг/л.

3. Грунтовое питание рассматриваемого участка реки после сооружения водохранилища увеличится примерно на 1% по отношению к стоку реки в средний по водности год и практического влияния на минерализацию воды реки не окажет.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части Волги 17

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. Ф. Илешко. Солевой режим водохранилищ. Гидрохимические материалы, 1951, 19, 55.
2. Г. И. Попов. Прогноз солености воды Кумовского водохранилища. Гидрохимические материалы, 1948, 15.
3. С. А. Гуселька. Днепровське водохорівиче. Вістник Дніпровської гідробіологічної станції, Дніпропетровськ, 1938, 3.
4. Н. П. Воронков. Основы расчета изменений минерализации воды водохранилищ волжской системы. Тр. ГГИ, 1951, в. 33 (87).
5. М. Б. Вольф. Гидроузлы на Волге. Изв. Всес. геогр. об-ва, 1951, 83, в. 2.
6. Н. М. Бочков. Методы прогноза минерализации воды в водохранилищах. Сб. «Водохранилища для водоснабжения промышленных предприятий и населенных мест», Стройиздат, 1941.
7. Н. М. Бочков. Водная среда и изменение ее качества при регулировании стока. Тр. I совещания по регулированию стока. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
8. О. А. Алекин. Общая гидрохимия. Гидрометеоиздат, 1948.
9. А. И. Силин-Бекчурин. Формирование подземных вод северо-востока русской платформы и западного склона Урала. Тр. Лаб. гидрогеол. проблем., 1949, 4.
10. Л. И. Прасолов. Почвы Заволжья. Почвы СССР. III Европейская часть СССР, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.
11. Почвы Куйбышевской области. Куйбышев, Облиздат, 1949.
12. К. И. Воскресенский. Сток рек и временных водотоков на территории лесостепной и степной зон Европейской части СССР. Тр. ГГИ, 1951, в. 29 (83).
13. Б. В. Поляков. Водный баланс Нижней Волги на участке Куйбышев—Камышин. Метеор. и гидролог., 1936, № 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

А. А. ЗЕНИН и Г. С. КОНОВАЛОВ

К СОДЕРЖАНИЮ МЫШЬЯКА, БОРА, БРОМА, ИОДА И ФТОРА
В ВОДЕ р. КУБАНИ

В природных водах и почвах многие элементы находятся в очень малых концентрациях, но, несмотря на это, имеют большое значение в жизни растений, животных и человека. К таким элементам относятся F, Br, J, B, Cu, Mo, Zn, Mn и др.

Нами было определено содержание мышьяка, бора, фтора, а также общее содержание брома и иода в воде р. Кубани у Краснодара, которая используется для питья, орошения полей и других хозяйственных потребностей. Для сравнения некоторые из этих элементов были определены в воде р. Дона и в водопроводной воде Новочеркасска.

Мышьяк. Мышьяк был определен пятиисто-фильтрационным методом [1]. Для определения было взято по 100 мл воды. Результаты определения помещены в табл. 1.

Таблица 1
Содержание мышьяка в воде р. Кубани

№ пробы	Время взятия пробы	Найдено As, γ/л
1	9/VI 1949 г.	2,0
2	19/X 1949 г.	1,0
3	18/I 1950 г.	1,8
4	28/III 1950 г.	1,2

Как видно из данных таблицы, содержание мышьяка в воде р. Кубани значительно выше содержания его в воде р. Дона ($0,17 \gamma/\text{л}$) [1].

Бор. Содержание бора было определено при помощи хинализированной реакции, описанной Е. В. Бобко [2] применительно к определению доступного бора в почвах. К 500 мл исследуемой воды добавляли 5 капель насыщенного раствора K_2CO_3 ; раствор выпаривали в платиновой чашке досуха и прокаливали при температуре не выше 400° на грибообразной горелке для удаления нитратов и органического вещества, присутствие которых возможно в анализируемой воде. Дальнейшая обработка сухого остатка производилась 5 мл 72,5%-ной H_2SO_4 , причем остаток тщательно растирался стеклянной палочкой. Затем 1 мл полученного раствора помещали в цилиндр для сравнения, добавляли к нему 9 мл 94,5%-ной H_2SO_4 и после перемешивания и охлаждения добавляли 0,5 мл раствора хинализарина в 92,5%-ной H_2SO_4 . Конечная концентрация H_2SO_4 в колориметрируемом растворе была равна 92,5%. После пере-

К содержанию мышьяка, бора, брома, иода и фтора в воде р. Кубани 19

мешивания по прошествии 15 мин. сравнивали окраску со стандартной шкалой, приготовленной в таких же условиях.

Результаты определения помещены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Содержание бора в воде р. Кубани

№ пробы	Время взятия пробы	Место взятия пробы	Найдено B, $\mu\text{г}$
1	9/VI 1949 г.		15
2	19/X 1949 г.		20
3	17/XI 1949 г.		20
4	18/I 1950 г.		10
5	17/II 1950 г.		17
6	24/VI 1950 г.	Дон у Ростова	20

Б р о м и и о д . Содержание ионов брома и иода было определено по проинци, описанной В. Л. Хухия [3], с изменениями, внесенными в Гидрохимическом институте И. А. Гончаровой.

К исследуемому объему воды прибавляли раствор гидроокиси калия для осаждения магния. Осадок отфильтровывали, а фильтрат выпаривали досуха в платиновой чашке и остаток прокаливали. Затем остаток растворяли в дистиллированной воде, нейтрализовали серной кислотой и в мерной колбе на 25 мл доводили водой до метки.

Для определения общего содержания ионов брома и иода из мерной колбы брали 5 мл раствора ($\frac{1}{5}$), добавляли 1 мл насыщенного раствора NaCl , 5 капель 0,15—0,3 н. раствора гипохлорита, 1 мл насыщенного раствора H_3BO_3 и этот раствор нагревали в течение 5 мин. на водяной бане. В еще горячий раствор добавляли 5 капель 20%-ного формпата натрия и раствор кипятили 2—3 мин. на песчаной бане. К охлажденному раствору добавляли 1—2 кристаллика иодида калия, 1 мл 3 н. серной кислоты, 1 каплю 10%-ного раствора молибдата аммония и титровали 0,001 н. раствором тиосульфата.

При недостаточном количестве анализируемой воды пришлось ограничиться определением лишь общего содержания ионов брома и иода, причем это общее содержание вычислено по отношению к иону брома.

Результаты определения (средние из двух) помещены в табл. 3, в которой дано и общее содержание этих двух элементов, найденное в пробе воды р. Дона.

Т а б л и ц а 3
Содержание брома и иода в воде рек Кубани и Дона

№ пробы	Время взятия пробы	Место взятия пробы	Найдено Br + I, $\mu\text{г}$
1	9/VI 1949 г.		26,3
2	19/X 1949 г.		63,2
3	18/I 1949 г.		116,0
4	17/II 1950 г.		76,7
5	28/III 1950 г.		53,7
6	24/VI 1950 г.	Дон у Ростова	164,7

В пробах воды № 1—4 было взято по 250 мл воды, а в пробах № 5 и 6 — по 1000 мл воды.

Фтор определяли колориметрически комбинированным методом, разработанным С. В. Монсеевым и М. М. Райнесом [4].

После подщелачивания 400 мл исследуемой воды выпаривали в платиновой чашке досуха. Сухой остаток смывали по возможности небольшим количеством дистиллированной воды в дистилляционную колбу объемом 50 мл. Вода, необходимая для перепесечения сухого остатка в дистилляционную колбу, удалялась выпариванием. К почти сухому остатку в дистилляционную колбу добавляли 10 кусочков стеклянной трубки длиной 1 см каждый, около 0,1 г тонкорастертого кварцевого песка, рассчитанное количество сухой соли Ag_2SO_4 для полного осаждения хлоридов и 20 мл серной кислоты (1 : 1). После этого фтор отгоняли при температуре около 135° при помощи пара, получаемого в другой колбе. Отгонку вели до тех пор, пока не получали 100 мл дистиллята.

К 25 мл дистиллята, помещенного в 200-мл копическую колбу, добавляли 75 мл дистиллированной воды, 2 мл 3 н. HCl , 2 мл 3 н. H_2SO_4 и 2 мл цирконализаринового индикатора. Полученную смесь нагревали точно 4 мин. и оставляли до другого дня. Точно таким же образом были приготовлены и стандартные растворы. На следующий день было произведено сравнение окрасок растворов в цилиндрах для колориметрирования.

Результаты определения фтора помещены в табл. 4.

Таблица 4
Содержание фтора в воде рек Кубани и Дона

№ пробы	Время взятия пробы	Место взятия пробы	Содержание F, мг/л
1	9/VI 1949 г.		0,38
2	19/X 1949 г.		0,15
3	18/I 1950 г.	Кубань	0,17
4	17/II 1950 г.	у Краснодара	0,17
5	24/VI 1950 г.	Дон у Ростова	0,30
6	8/II 1951 г.	Водопровод Новочеркасска	0,42

Высокое содержание As и F в пробе № 1 воды р. Кубани (9 июня 1949 г.), взятом в паводковый период, повидимому, можно объяснить вымыванием этих элементов из почвы паводковой водой.

По результатам определений мышьяка, бора, брома, иода и фтора в воде рек Кубани и Дона были подсчитаны ориентировочные количества этих элементов, вносимые данными реками в Азовское море в виде водо растворимой части. При этом была допущена следующая условность. Найденные количества As, B, Br+I и F принимались за среднесезонные; водный сток р. Кубани, по данным Б. Д. Зайкова [5], был взят равным: весной (30%) 3,5 км³, летом (40%) 4,6 км³, осенью (20%) 2,4 км³ и зимой (10%) 1,2 км³; водный годовой сток Дона, по данным Б. Д. Зайкова [5], взят равным 26,5 км³.

Количества микроэлементов, вносимые водой рек Кубани и Дона в Азовское море, приведены в табл. 5.

Коли
Зими
Весе
Лети
Осен

1. Е
2. Е
3. Е
4. О
5. Е

К содержанию мышьяка, бора, брома, иода и фтора в воде р. Кубани 21

Таблица 5

Количества микроэлементов, вносимых водой рек Кубани и Дона в Азовское море

Периоды года	Сток микроэлементов, т			
	As	B	Br + J	F
Кубань				
Зимний (XII — II)	2,16	12,0	189,2	204,0
Весенний (III — V)	4,20	59,5	188,0	595,0
Летний (VI — VIII)	9,20	69,0	119,6	1748,0
Осенний (IX — XI)	2,40	48,0	151,7	860,0
Всего за год . .	17,96	188,5	598,5	2907,0
Дон				
Всего за год . .	4,50	580,0	4364,6	7950,0

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Еременко. К определению мышьяка в воде. Гидрохимические материалы, 1949, 16, 15.
2. Е. В. Бобко. Важнейшие микроэлементы в почвах СССР и методика определения некоторых из них. Совр. агрохим. методы исслед. почв. М., Изд-во АН СССР, 1944, 5, в. 1, 125.
3. В. Л. Хутия. Тр. Тбилисск. гос. ун-та им. И. В. Сталина, 1941, 20; 1942, 21.
4. С. В. Моисеев. Фтор в питьевой воде и его санитарное значение. Л., Изд-во НИЛКГ, 1937, 37—38.
5. Б. Д. Зайков. Средний сток и его распределение в году на территории СССР. Труды НИУ ГМС, сер. 4, в. 24. М.—Л., Гидрометеоиздат, 1946.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
 ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
 ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Б. А. СКОПИЦЕВ.

ЕЩЕ РАЗ О ПОДЛЕДНОМ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ВОЛГИ
 ЗИМОЙ 1939 г.

В 1940—1941 гг. автором были опубликованы статьи, посвященные результатам изучения подледного зимнего гидрохимического режима Волги, предпринятого в связи с замором рыбы зимой 1939 г. в районе от Горького до Саратова [1—3]. Необходимо отметить, что до 1939 г. аналогичных заморных явлений на Волге не наблюдалось. В последующие годы появился ряд статей, посвященных данному вопросу [4—9].

Резко уменьшившееся содержание растворенного кислорода в воде Волги зимой 1939 г. по сравнению с предыдущими годами и являлось основной причиной замора в ту зиму; к такому выводу пришли все перечисленные выше исследователи. Относительно же причины столь резкого уменьшения кислорода в реке зимой 1939 г. выявились разные точки зрения.

Ввиду большого практического и научного значения правильной оценки явлений зимних заморов в реках считаем необходимым снова вернуться к этому вопросу.

Для выяснения причины резкого кислородного дефицита 1939 г. нами был собран материал по химическим анализам Волги в зиму 1939 г., а также рассмотрены соответствующие данные по Волге и другим незагрязненным (мало загрязненным) рекам за период с 1908 по 1937 г.

Разбор этого материала показал, что в марте 1939 г. по сравнению с предшествующими зимами содержание растворенного кислорода в воде Волги было наиболее низким; помимо того, вода Волги в марте 1939 г. характеризовалась более высоким содержанием солей, высоким отношением азота аммиака солевого к азоту нитратов; наконец, уровень воды в реке зимой 1939 г. был чрезвычайно низким, что указывает на сильно уменьшившийся по сравнению с предыдущими годами расход воды р. Волги.

Рассмотрение материала за зимние месяцы предыдущих лет показало, что паряду с обычным понижением расхода воды в реках к концу зимы наблюдались следующие явления: а) вода Волги — в пределах Верхней, Средней и Нижней Волги, а также воды других незагрязненных рек в зимние месяцы подо льдом обычно бывают недонасыщены кислородом; б) дефицит кислорода возрастает в течение всей зимы и достигает максимума перед паводком — минимальная степень насыщения кислородом в Верхней Волге составляла 18%; в) одновременно отмечались постепенное уменьшение к концу зимы содержания в воде органических веществ (по окисляемости) и увеличение содержания солей (по сухому остатку); рост нитратов к концу зимы прекращался и даже наступало их уменьшение; г) при прохождении Волги через города и промышленных

Еще раз о подледном гидрохимическом режиме Волги зимой 1939 г. 23

ные центры (Ярославль, Балахна, Горький) содержание растворенного кислорода убывало — максимальное уменьшение было в районе г. Балахны и г. Горького и составляло в 1937 г. 2 мг/л (14% полного насыщения); в то же время в незагрязненных участках Волги и в других незагрязненных реках расход кислорода на окисление природных органических веществ и на дыхание речных организмов был невелик.

Отмеченное выше уменьшение содержания кислорода в Волге ниже крупных городов и промышленных центров, безусловно, вызывалось загрязняющим действием сбрасываемых в реку сточных вод; однако в указанные годы загрязнение воды (констатируемое химическими и бактериологическими методами) не получило значительного распространения ниже указанных пунктов, что, очевидно, объяснялось громадным разбавлением сточных вод водами Волги.

В то же время обычно наблюдаемое к концу зимы во всех реках значительное уменьшение содержания кислорода и окисляемости, паряду с увеличением содержания солей, объяснялось нами естественными условиями жизни рек, а именно — изменяющимся режимом грунтового питания их в подледный период, что подтверждалось постоянно идущим уменьшением расхода рек к концу зимы *. И это, как мы подчеркивали, было характерно и для участков рек вдали от всяких загрязнений.

Определенное значение для кислородного режима рек в подледный период имеют также окислительные процессы, протекающие в самой реке. Однако эти процессы не являются основной причиной кислородного дефицита зимой в незагрязненных (и неболотистых) реках.

Как известно, уменьшающийся к концу зимы расход рек указывает на определенное истощение запасов грунтовых вод, которые являются основным источником питания рек в подледный период, и это, конечно, в первую очередь относится к грунтовым водам верхних горизонтов.

Количество последних, согласно представлениям гидрологов, изменяется в зависимости от метеорологических факторов, в противоположность грунтовым водам глубинных горизонтов, сток которых в реки характеризуется как постоянный (константный). И поэтому к концу зимы преобладающее значение в питании рек имеют глубинные воды.

Вполне естественно, что грунтовые воды разных горизонтов должны разлиться и по их химическому составу: грунтовые воды глубокого залегания как более «старые» должны содержать относительно больше растворенных солей и меньше органических веществ и растворенного кислорода; проследывающая форма минерального азота в этих водах находится в виде аммиачных солей. Такое положение надо считать вполне естественным ввиду более продолжительного времени соприкосновения глубинных вод с почвенно-грунтовыми частицами. Отметим здесь, что вследствие большой поверхности частиц окислительные процессы в водах, фильтрующихся через почвы, идут во много раз интенсивнее, чем в самих водах, что практически используется при применении полей фильтрации для очистки хозяйствственно-бытовых вод.

Высказавшее выше положение о постепенно уменьшающемся к концу зимы количестве верхних грунтовых вод в подледный период было установлено для зим тех лет, когда метеорологическая обстановка в общем была обычной. Однако в годы, предшествовавшие зиме 1939 г., метеорологические условия были резко отличны от «нормальных лет», а именно лето и осень 1936 и 1938 гг. характеризовались исключительной засушливостью, что, несомненно, и явилось причиной исключительно малого

* Конечно, при отсутствии зимних паводков.

пополнения запасов грунтовых вод верхних горизонтов и что, естественно, привело к резкому понижению уровня Волги уже в январе 1939 г. (соответствующий материал для Волги у Саратова был приведен в одной из наших статей [2]). Поэтому зимой 1939 г. участие грунтовых вод верхнего залегания в питании рек было исключительно малым, причем последнее осуществлялось в основном за счет вод глубинного залегания, характеризующихся, как уже было сказано, относительно повышенным содержанием солей и пониженным содержанием растворенного кислорода, что, конечно, должно было оказаться и на Волге. Вследствие этого в Волге уже в начале зимы уровень был чрезвычайно низким, содержание солей было повышенным, а содержание кислорода пониженным. Последнее обстоятельство, а также сильно уменьшившееся разбавление сбрасываемых в Волгу сточных вод (в силу резкого пониженного расхода последней) и привели к более значительному проявлению влияния загрязнений на кислородный режим реки и местами даже вызвали практически полное исчезновение кислорода в воде. По этому поводу в 1940 г. автором данной статьи указывалось: «Влияние загрязнений, относительно мало заметное в предыдущие годы, резко проявилось зимой 1939 г., как в силу более низкого содержания растворенного кислорода в воде реки, так и в результате уменьшившегося разбавления стоков водой р. Волги (ввиду уменьшившегося дебита последней)» [2].

Таково было наше объяснение заморных явлений на Волге зимой 1939 г.; в основу этого объяснения были положены результаты изучения природных условий, так значительно отклонившихся от обычных в годы, предшествовавшие этой зиме, что привело к более резкому проявлению роли загрязнений.

Эти природные особенности были учтены А. В. Лукиним, А. А. Субботиным [7], Н. А. Мосевичем [8, 9], также изучавшими причину заморных явлений 1939 г. Высказанное нами предположение о возможном дополнительном влиянии на кислородный режим Волги подледных паводков не нашло подтверждения в исследованиях этих авторов. Последние в свою очередь высказали мнение о дополнительном влиянии некоторых добавочных факторов на указанный режим.

Здесь уместно отметить, что замор на Волге повторился и зимой 1940 г. В то же время, согласно А. В. Лукину и А. А. Субботину [7], в большом затоне вблизи Тетюшской замора не было, и содержание кислорода 15/III 1940 г. в средней части затона на поверхности было 34%, а в Волге всего 12%, хотя окисляемость воды в Волге равна 8,0 мг О₂/л, а в затоне — 12,3 мг О₂/л [7].

Изучением заморных явлений на Волге занимался также Зоологический институт Академии Наук СССР, сотрудником которого С. П. Ждановым были опубликованы две работы: в 1941 г. [5] и в 1948 г. [6]. В обеих работах автор останавливается на заморах в Волге, имевших место зимой 1940 г. Разбирая высказанные нами (и приведенные выше) соображения о причинах своеобразия подледного гидрохимического режима Волги зимой 1939 г., С. П. Жданов считает их «недостаточно обоснованными и даже просто несостоятельными».

В частности, С. П. Жданов: 1) сомневается в возможности и необходимости дифференцирования зимнего грунтового стока и считает несостоятельным наше положение о том, что уже в начале зимы 1939 г. питание рек происходило главным образом за счет глубинных вод; 2) не убежден в том, что грунтовые воды содержат мало растворенного кислорода; 3) не согласен с тем, что окислительные процессы, протекающие в незагрязненных реках или на незагрязненных участках рек Волжского бас-

сей
в т
зов
в о
ног
жде
вод
тер
шеп
сле
193
зде
на
вре
194
зре
реж
зак
С.
лал
гае

реи
дяц
реж
шам
ни
оби
вре
оси
на
нос
Та
на
обт
вод
193
зам
ни
сти
в
ум
дос
пе
сп
в
тел

Еще раз о подледном гидрохимическом режиме Волги зимой 1939 г. 25-

сейна, оказывают сравнительно небольшое влияние на убыль кислорода в таких реках в подледный период; 4) считает, что некоторые из использованных нами материалов идиадекины.

Необходимо еще отметить, что, несмотря на восьмилетнюю разницу в опубликовании статей нами (1940) и С. П. Ждановым (1948), значительного дополнения в его работе нет, за исключением справедливого утверждения о том, что зимние земляные работы на Рыбинском и Угличском водохранилищах привели к поступлению в воду большого количества терригенных частиц, что, несомненно, должно было привести к уменьшению содержания кислорода.

В статье С. П. Жданова [6] есть указаний на повторение в Волге в последующие годы заморов, аналогичных тем, которые наблюдались зимой 1939 и 1940 гг., хотя сдава ли загрязнение Волги уменьшилось. (правда, здесь возможно влияние аэрации воды на плотинах Верхней Волги, на положительное действие которых указывает С. П. Жданов). В то же время Н. А. Моссевич [9] сообщал о резком кислородном дефиците зимой 1941 г. у Казани.

Далее, очевидно, для большей убедительности правоты своей точки зрения С. П. Жданов, описывая закономерности гидрохимического режима Волги и других рек в подледный период, не указывает, что эти закономерности уже были прослежены и описаны нами; кроме того, С. П. Жданов приписывает нам такие высказывания, которых мы не делали, или замалчивает те высказывания, которые мы делали (что достигается своеобразно выборочным цитированием наших работ).

Например, С. П. Жданов [6] пишет:

1) «р. Волга считается цитируемым автором (т. е. нами. — Б. С.) рекой слабо загрязненной» и потому «окислительные процессы, происходящие зимой в реке, не имеют существенного значения в кислородном режиме последней» (стр. 516) — такой вывод, как было показано выше, нами был сделан только по отдельно взятому загрязнению рекам (и, в частности, незагрязненным притокам Волги).

2) «Недонасыщение р. Волги кислородом ни в коем случае нельзя объяснять исключительно грунтовым питанием реки в это время» (стр. 518) — в действительности же, как показано выше, помимо основного фактора нами отводилась известная роль и расходу кислорода на окисление природных органических веществ. Говоря же о загрязненности Волги, мы отмечали места, где загрязнения были значительными. Так, ниже г. Балахны содержание кислорода в 1937 г. уменьшилось на 2 мг/л, а малое распространение загрязнения ниже ряда городов объяснялось не самоочищением реки, а громадным разбавлением сточных вод водами Волги.

3) «Таким образом особенности грунтового питания р. Волги зимой 1939 и 1940 гг. ни в коей мере не могут считаться основной причиной замора. Основной причиной замора следует считать усилившееся потребление кислорода на окисление органических веществ сточных вод, вследствие значительно уменьшившегося разбавления их водами р. Волги в заморные годы» (стр. 532) — а разве эта последняя строка (о роли уменьшившегося разбавления сточных вод в заморные годы) не почти дословное повторение уже сказанного нами в 1940 г.? [2].

4) «Следовательно, никакие особые гидрометеорологические условия не могли бы вызвать заморов, если бы кислород, поступивший вместе с грунтовыми водами, не расходовался на окислительные процессы уже в самой реке» (стр. 536) — не оставляет никакого сомнения то обстоятельство, что только особые гидрометеорологические условия могли

вызвать заморы (заморы наступили и окончились не в связи с какими-либо изменениями в режиме промышленно-бытовых сбросов, а в связи с изменениями в гидрометеорологических условиях) [7].

Перейдем к рассмотрению приведенных выше «необоснованных и несостоятельных» наших положений; в действительности эти положения были подкреплены цифровыми материалами, которые нет необходимости здесь повторять. В последнее же время появился ряд новых исследований, которые еще раз подтверждают справедливость высказанной нами точки зрения о подледнем гидрохимическом режиме рек.

В статье, опубликованной в 1950 г., М. П. Распопов [10] детально рассматривает вопрос о роли вертикального расщепления подземных вод в питании рек *. После происходит главным образом за счет вод «зоны активного стока» и в меньшей степени — за счет вод «зоны замедленного стока». По условиям подземного стока в реки, в зоне активного стока выделяются следующие пояса скопления вод: I — и о я с а э р а ц и и, т. е. почвенные воды и верховодка — это временные водоносные горизонты, носящие сезонный характер; II — п о я с г р у н т о в ы х в о д, характеризующихся устойчивым насыщением; грунтовые воды в свою очередь подразделены на верхние грунтовые воды, залегающие на первом водоупоре, и глубокие грунтовые воды, залегающие ниже первой водоупорной кровли. По химическому составу почвенные воды и верховодка, по М. П. Распопову, слабо минерализованы, верхние грунтовые воды обладают низкой минерализацией; глубокие грунтовые воды характеризуются более повышенной и устойчивой минерализацией. Поэтому сток их в реки приводит к повышению минерализации речных вод в межень.

Исходя из преобладания того или иного вида подземного стока в реки, М. П. Распопов предлагает выделение соответствующих зон на территории ЕТС: 1) зона преимущественного дренирования верхних грунтовых вод, 2) зона обильного дренирования реками верхних и глубоких грунтовых вод, 3) зона преимущественного дренирования реками глубоких грунтовых и артезианских вод, 4) зона затрудненного подземного стока в реки.

Речные бассейны Верхней Волги со всей густой сетью притоков рек Оки и Волги относятся ко второй зоне; в этих реках, согласно М. П. Распопову [10], питание в межень идет за счет глубоких грунтовых вод.

Какое убедительное подтверждение возможности и необходимости дифференцирования подземного стока в реки!

С. П. Жданов писал [6, стр. 512]: «Нам кажется, что как в течение зимы одного года, так и в разные годы при разных уровнях воды в реке и «глубинные» и «верхние» грунтовые воды принимают одновременное участие в питании реки». Увеличение же концентрации солей и уменьшение в них растворенного кислорода к концу зимы С. П. Жданов объяснял большей продолжительностью соприкосновения воды с грунтом одного и того же залегания, а для засушливых лет — уменьшением количества поступающих атмосферных вод.

В последнее время появились работы, в которых еще раздается характеристика особенностей 1939 г. Так, А. М. Норватов [11] указывает, что модуль стока р. Воронеж ниже г. Липецка (где питание происходит главным образом из флювиогляциальных отложений) в 1939 г. был наибольшим за время 1932—1940 гг., что он объясняет истощением водонос-

* Далее излагаю отдельные места из работы М. П. Распопова, иногда почти дословно.

ного горизонта. В 1940 г. в результате последствия предыдущих засушливых лет модуль стока лишь немногого увеличился.

Д. А. Даинович [12] указывает, что в Белоруссии в 1939 г. минимальный расход рек был наименьшим за период наблюдений в 50—60 лет, и именно засушливое лето 1939 г. способствовало катастрофически низкому стоянию уровней рек.

Теперь остановимся на содержании кислорода в грунтовых водах. Уже из цитированной выше статьи М. П. Распопова [10] видим, что лишь почвенные воды и верховодку автор относит к поясу аэрации. В дополнении к цифровому материалу, опубликованному нами в 1940 г., ниже приводим дополнительные данные, характеризующие кислородный режим в подземных водах. Так, согласно А. П. Малянову [13], в Московской области на заболачивающейся вырубке летом и осенью в почвенной воде, собранной на глубине 70—80 см, содержание растворенного кислорода колебалось от 0,06 до 3,4 см³ и в среднем было равно 0,36 см³ (38 определений); в лесу в грунтовой воде содержание кислорода на глубине 230 см колебалось от 0,03 до 0,50 см³ и в среднем составляло 0,08 см³ (25 определений). Согласно М. Н. Латышевой [14], подземные воды в бассейне р. Шексны в аллювиально-подзолистой почве летом и осенью на глубине 1,5 м имели кислородный дефицит, составляющий не менее 38%; в дерново-подзолистой почве кислородный дефицит был от 45 до 65% и в заболоченных и болотных почвах — от 80 до 100%. Как видим, даже подземные воды пояса аэрации имеют большой кислородный дефицит; вполне естественно, что содержание кислорода в более глубоких грунтовых водах (2-го пояса) уже совершенно ничтожно, и чаще его в них нет. Нередко встречающиеся в долине Верхней Волги выходы грунтовых вод, содержащих закисное железо, подтверждают это положение.

Обычно наблюдаемое в затонах Волги значительное содержание растворенного кислорода в конце зимы, несмотря на относительно высокую окисляемость их вод (см. приведенные выше данные), подтверждает справедливость положения о том, что расход кислорода на окислительные процессы в незагрязненных водах сравнительно невелик. Проведенные нами в 1950 г. [15] специальные опыты по изучению процесса биохимического окисления стойких органических веществ в природных (незагрязненных) водах количественно показали, что окисление их и летом, а тем более зимой происходит в сравнительно малой степени.

Государственный океанографический институт
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Скопинцев. Подледный зимний гидрохимический режим р. Волги в связи с замором зимой 1939 г. Докл. АН СССР, 1940, 26, № 7.
- Б. А. Скопинцев. Подледный зимний гидрохимический режим Волги за время с 1908 по 1939 г. Гидрохимические материалы, 1941, 12, 159.
- Б. А. Скопинцев и Б. Г. Чаликов. О заморе на р. Волге зимой 1939 г. Рыб. хоз., 1940, 20, № 6.
- О. А. Алексин. Гидрохимия рек СССР, ч. II. Тр. ГГИ, 1948, в. 10 (64).
- С. П. Жданов. Некоторые особенности зимнего гидрохимического режима р. Волги в 1939 и 1940 гг. и их объяснение. Докл. АН СССР, 1941, 33, № 1.
- С. П. Жданов. Зимний гидрохимический режим р. Волги и волжские заморы 1939 и 1940 гг. Тр. Зоол. ин-та, 1948, 8, 503.
- А. В. Лукин и А. А. Субботин. Рыбный промысел р. Волги в связи с замором. Информ. сб. Консульт. бюро ВНИОРХ, 1940, 3.

8. И. А. М осе вич. Сточные воды пром. предприятий и рыбное хозяйство Волги. Информ. сб. Консульт. бюро ВНИОРХ, 1940, 1—2.
9. И. А. М осе вич. О причинах возникновения резкого зимнего дефицита кислорода в Волге в 1941 г. Тр. Об-ва естествоиспытателей при Казанском ун-те, 1947, 57, № 3—4.
10. М. П. Р аспопов. Районирование подземных вод равнины ЕТС по условиям их стоков в реки. Тр. ГГИ, 1950, в. 27 (81), 5.
11. А. М. Н орватов. Минимальный сток малых рек в связи с подземным питанием. Тр. ГГИ, 1950, в. 27 (81), 58.
12. Д. А. Да пович. Анализ минимального стока и обусловливающих его факторов на примере рек Белорусской ССР. Тр. ГГИ, 1950, в. 27 (81), 96.
13. А. П. М алинов. О растворенном кислороде в почвенной воде. Тр. Конф. по почвовед., Саратов, 1937, 1, 295.
14. М. Н. Л атышева. К вопросу о динамике содержания кислорода в грунтовых водах. Проблемы сов. почвовед., 1936, 3.
15. Б. А. С копинцев. Изменение некоторых химических и физических свойств природных вод при их длительном хранении. Гидрохимические материалы, 1950, 17, 108.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Ф. М. КЛЮЕВСКИЙ

УСЛОВИЯ РАЦИОНАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРУДОВ

Пруды, режим которых мы изучали, были заложены в 1909—1911 гг. в тех районах юга Европейской части СССР, где истек рек, озер и других источников водоснабжения. Пруды закладывались в глубоких балках и оврагах, и первая напущенная в них снеговая вода была отличного качества; она имела жесткость 0,7—1,4 мг-экв/л и плотный остаток 80—100 мг/л. Но качество воды в прудах из года в год ухудшалось, и после 35—40 лет эксплуатации в отдельных прудах жесткость воды достигала 26,8 мг-экв/л, а плотный остаток — 1500 мг/л, т. е. вода стала непригодной для питья и для питания паровых котлов.

Для сбережения от порчи новой техники потребовались дополнительные затраты средств на постройку водоумягчителей и на поиски новых источников воды (артезианские скважины и др.).

Ухудшение качества воды в прудах произошло потому, что при проектировании и закладке прудов был допущен ряд технических ошибок, из которых важнейшие следующие.

1. Не было обращено внимание на химический состав грунтов водохранилища и химический состав почв бассейна пруда.
2. Дамбы прудов были изготовлены глинистыми, т. е. без приспособлений для донного спуска воды, что препятствовало обмену воды в прудах.
3. Не были приняты меры против заиливания прудов.
4. Не была учтена возможность поступления в пруды сточных вод промышленных предприятий и населенных пунктов, которые в дальнейшем начали портить воду.

Наша практика эксплуатации прудов показывает, что если правильно ухаживать за прудами, то можно не допустить ухудшения качества воды в них сравнительно с исходным состоянием.

Чтобы яснее представить себе условия правильного ухода за прудами по временам года, разберем пример из истории одного из прудов, в котором жесткость воды в 1948 г. достигла 18 мг-экв/л, содержание хлоридов — 200 мг/л и плотный остаток — 1280 мг/л. Характеристика этого пруда: длина 700 м, ширина 180 м, глубина в среднем 3 м, наибольшая глубина 10 м. Затененность имеется только со стороны дамбы. В скором времени затененность и защита от ветров будут созданы посадкой, которой окружеп пруд.

ОСЕННЕ-ЗИМНИЙ ПЕРИОД

Прогретая в летний период вода осенью, по мере приближения к зиме, начинает охлаждаться с поверхности. При этом удельный вес поверхностных слоев воды увеличивается, и они опускаются вниз, уступая свое

место более легким теплым нижним слоям. Возникшая конвекция воды продолжается до тех пор, пока температура воды в пруде не достигнет 4° . Изменение температуры воды, забираемой из пруда через водонприемный клапан (храпок), показано на рис. 1. Как видно из рисунка, в октябре

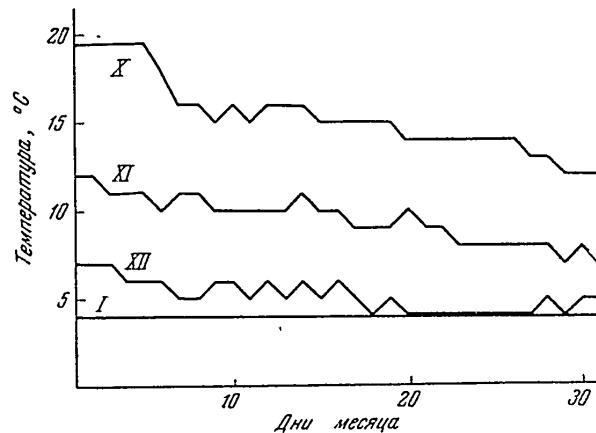


Рис. 1. Изменение температуры воды пруда за осенне-зимний период

температура воды спускалась с 19 до 12° , за ноябрь — до 7° , за декабрь — до $4-5^{\circ}$ и весь январь держалась на 4° .

Дальнейшее охлаждение верхних слоев воды от $+4$ до 0° уже не вызывает конвекционных перемещений. Состав воды в разных горизонтах сечения пруда устанавливается одинаковым. Дальнейшее охлаждение приводит к образованию ледяного покрова.

В лед превращается сравнительно чистая вода, а значительная часть солей, которые содержались в воде, перемещается при замораживании в нижние слои воды. Замечено, что чем медленнее происходит замораживание воды при тихой погоде, тем более чистым получается лед. При замерзании прудов жесткость воды в них возрастает тем больше, чем меньше в пруде воды и чем глубже произошло замерзание ее с поверхности.

Из материалов наблюдения за одним из прудов в течение четырех лет с 1944 по 1948 г. были получены следующие данные (табл. 1).

Из приведенной таблицы видно, что при замерзании воды в пруде нет точного соответствия между соотношением солей в воде до замерзания и после замерзания. Можно предположить, что ухудшение качества воды зимой больше нормы имеет своей причиной, кроме простого перемещения солей при замерзании воды, еще приток грунтовых вод более высокой минерализации.

Из исследованного нами пруда ежегодно в ледники города вывозится в большом количестве лед, причем паастающий на месте увезенного льда новый лед также продолжают увозить вплоть до весны. Это первая ошибка в эксплуатации пруда, которая ведет к значительному росту минерализации воды.

После теплого лета, когда вода в пруде имеет довольно высокую температуру, наступает резкое осенне похолодание с обильными атмосферными осадками, причем поступающая в пруд дождевая вода, как более холодная, будет опускаться ко дну, и если в это время пруд был заполнен,

Условия рациональной эксплуатации прудов

31

Таблица 1
Изменение качества воды за осенне-зимний период

Наименование пробы	Качество воды			Число образцов
	общая жесткость, мг-экв/л	хлориды, мг/л	плотный остаток, мг/л	
Вода до замерзания пруда	9,3	150	630	29
Вода после замерзания пруда	17,8	200	1100	24
Вода из расплавленного льда	2	32	132	46

то произойдет простой обмен воды, т. е. через водослив пойдет плохая вода и ее место в пруде займет дождевая.

Вообще осень — один из самых благоприятных периодов года по улучшению качества воды в прудах, и поэтому следует помнить, что осенью при переполнении пруда нельзя пользоваться донным спуском воды.

ВЕСЕННЕ-ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

В большинстве случаев таяние снега весной сопровождается уносом нерастаявших частиц снега, поэтому температура снеговой воды всегда близка 0°.

Первые порции весенней воды, поступающие в пруд, располагаются на поверхности льда и по наполнении пруда перекатываются через перелив. Это продолжается до тех пор, пока лед не превратится в кашицу и не расплывется под действием несколько повышенной температуры воды. Смесь воды из расплавленного льда и поступившей в пруд снеговой воды имеет температуру около 1—2°, а следовательно, как более легкая, также будет располагаться на поверхности пруда и прежнему поступать на слив через дамбу, т. е. будет уходить из пруда, что подтверждают наши замеры по контролю за прудом на протяжении указанных четырех лет (табл. 2).

Нижние слои воды в пруде, более плотные из-за солевого состава и более низкой температуры, остаются недвижимы, и в первые дни паводка вода в нижних слоях не улучшается, а, наоборот, еще ухудшается, так как снеговая вода, продвигаясь по поверхности, отдает все тяжелые механические примеси в нижние слои воды.

В изучаемом пруде водоприемный клапан (храпок) из-за несовершенства своей конструкции оставался на постоянном уровне, и подводящая к нему галлерей не имела фильтрующего материала для осветления воды.

По этим причинам в первые 10—14 дней от начала паводка из пруда подавалась вода с содержанием тяжелой взвеси, а жесткость воды по прежнему оставалась без изменения.

Без специального исследования оставалось непонятным, почему в течение такого продолжительного времени вода поступала в водозаборную сеть очень загрязненной, не улучшаясь по минерализации и жесткости.

На 10—14-й день жесткость воды нижних слоев начинает падать, и вода обогащается не только крупной, но и мелкой взвесью. Это значит, что снеговая вода вследствие диффузии, а после исчезновения льда из-за

Таблица 2
Изменение качества воды в весенний период

Пробы воды, взятые при различных условиях	Качество воды			Число образцов
	общая жесткость, мг-экв/л	хлориды, мг/л	плотный остаток, мг/л	
Перелив при нетронутом ледовом покрове	0,3	5,8	24	18
Перелив при нарушенном ледовом покрове	1,5	20,2	74	197
Вода из нижнего слоя пруда	17,4	187,4	945	53

ветрового перемешивания проникала в нижние слои воды пруда, что частично уменьшило жесткость воды.

Если рассмотреть все весенние явления, то для изучаемого пруда, при отсутствии соответствующего оборудования дамбы и неправильном уходе за качеством воды, они привели к следующим ухудшениям прудового хозяйства:

- а) 90% снеговой мягкой воды ушло через дамбу, не улучшив качества воды в пруде;
- б) плохая вода в пруде полностью сохранилась;
- в) пруд получил 200—400 м³ занесенных иллистых осадков, уменьшая свой полезный объем на такую же величину;
- г) жесткость воды в пруде повысилась на 0,35—0,7 мг-экв/л по сравнению с жесткостью предыдущего года;
- д) снеговая вода начала поступать в водозаборную сеть на 10—14 дней позже начала паводка.

Чтобы избежать этих ухудшений, нужно было провести следующие мероприятия:

1. Оборудовать дамбу пруда приспособлениями для донного спуска воды; перед паводком и во время его протекания удалить нижние, сильно минерализованные слои воды, чтобы получить мягкую снеговую воду.

Вместе с нижними слоями воды из пруда была бы удалена также и тяжелая взвесь, занесенная в него весенней водой, что уменьшило бы ежегодное запливание пруда.

2. При отсутствии донного спуска воды в начале паводка подорвать лед в пруде для задержания весенней мягкой воды в пруде.

3. Поднять водоприемный клапан забора воды из верхних горизонтов пруда с целью использования мягкой снеговой воды с самого начала весеннего паводка.

4. Для задержания тяжелой взвеси от попадания ее в водозаборную сеть заложить в водопроводящую галлерей фильтрующий материал, хотя бы в виде грубого камыша, лозы и т. д.

За 1942—1948 гг. на ухудшение качества воды в пруде повлияло также то, что за период временной немецкой оккупации гитлеровцами была варварски уничтожена вся лесозащитная полоса пруда, и пруд начало беспрепятственно заносить песком и пылью. Почва в пределах полосы отчуждения вокруг пруда начала распахиваться под огороды, пруд был превращен в бассейн для купания и водопоя скота и лошадей немецкой армии. Все это приводило к засорению и обмелению пруда, деформации его берегов и к ухудшению качества воды. Если прежде

в прудовой воде не было растительности, то за эти годы начало появляться усиленное зарастание пруда.

В летний период регулировать качество воды в прудах не представляется возможным; наоборот, в жаркую погоду вода в прудах только ухудшается. Весенняя вода под действием солнечных лучей нагревается, и тепло под действием ветрового перемешивания передается нижним слоям воды, но не вся тепловая энергия тратится на прогрев толщи воды в пруде, часть ее тратится на испарение верхних слоев воды.

Испарение ведет к повышению минерализации воды пруда, причем даже обильные атмосферные осадки в летний период только незначительно и на короткое время улучшают качество воды в пруде. Только в дождливое лето 1945 г., когда среднегодовое количество осадков было более 500 мм, жесткость воды в пруде от весны до осени не дала роста.

Следует отметить, что на качество воды в пруде на протяжении года в значительной степени может влиять родниковая вода. В том случае, если родниковая вода мягкая, при постоянных ее обменах на суглинистую, в пруде можно все время держать воду с жесткостью, не превышающей 2,5—3,6 мг-экв/л. Если жесткость родниковой воды высокая, то путем правильных весенних и осенних обменов воды пруда на суглинистую жесткость воды в пруде можно держать в пределах, не превышающих 75% ее величины в родниковой воде, что будет еще определяться и количеством поступления родниковой воды в пруд.

Для обмена воды в прудах на суглинистую были применены сифоны, произведена очистка прудов от засоренности, уточнены размеры полосы отчуждения, началось ограждение прудов живой защитой. В результате этого вода в прудах из года в год стала улучшаться.

В одном из прудов подобными мероприятиями была снижена жесткость воды с 17,0 до 9,0 мг-экв/л.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ОБСЛУЖИВАНИЕ ПРУДОВ

При закладывании новых прудов, вода которых предназначается для промышленности, необходимо:

- 1) Предусмотреть устройство для дощного спуска воды.
- 2) Провести мероприятия для укрепления берегов.
- 3) Оборудовать галерею, подводящую воду к заборной трубе, приспособлением для закладки фильтрующего материала.
- 4) Водоприемные клапаны (храпки) в прудах и реках сделать подвижными для возможности забора воды из разных горизонтов.
- 5) Избегать закладки прудов в местах с повышенной засоленностью почвы; если в районе водосборной площади пруда имеются опасные солончаки, то должны быть предусмотрены меры защиты от попадания воды с этого водосбора в пруд.
- 6) Оградить пруды лесозащитной полосой.
- 7) Определить с учетом рельефа местности, уклона берегов и качества грунтов, прилегающих к воде, точный размер полосы отчуждения пруда; эти полосы должны всегда держаться под сенокосом, причем на них желательно разведение многолетних трав, хорошо укрепляющих почву.
- 8) УстраниТЬ попадание в пруды сточных вод промышленных предприятий и населенных пунктов.
- 9) Создать для защиты прудов от засорения на расстоянии 200—300 м от вершины пруда ряд запруд, земляных валов, рвов, на которых следует сажать кустарники.

10) Установить строгий контроль за источниками, питающими пруд, оградить их и не допускать засорения.

11) Выработать инструкцию по эксплуатации прудов, в которой предусмотреть следующие пункты:

- а) запретить вывоз льда из прудов;
- б) запретить разрешать в пределах полосы отчуждения распахивать почвы под огородные культуры и выпас скота;
- в) запретить превращение пруда в бассейн для купания и водопоя животных;
- г) не допускать появления в прудах водорослей и болотной растительности;
- д) запретить сбрасывать в пруды сточные воды промышленности и населенных пунктов.

В инструкции необходимо установить периоды очистки прудов от загрязнения, разработать самый рациональный для этого метод и указать технические средства.

Все перечисленные выше мероприятия по закладке прудов и их эксплуатации в одинаковой мере можно рекомендовать и для тех прудов, которые в настоящее время уже построены и находятся в эксплуатации.

Дорожная химико-техническая
лаборатория Северо-Донецкой ж. д.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

И. Г. ДРУЖИНИН

**К ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ
И ГРУНТОВЫХ ВОД РАЙОНА ОЗЕРА ЭБЕЙТЫ**

Озеро Эбейты находится на территории Омской области; оно относится к группе континентальных сульфатных озер. В геоморфологическом отношении — это замкнутая котловина с большой водосборной площадью, расположенная на мощных субаэральных отложениях (400—1000 м). Толща континентальных осадков южной части Западно-Сибирской низменности представляет собой измельченный и перемолотый материал минералов, смеси которых с предгорий Алтая водами тающих ледников.

Главные источники водоснабжения в районе оз. Эбейты — колодезные воды и искусственные водоемы, наполняемые поверхностными сточными водами от атмосферных осадков.

В районе озера рек, ручьев и родников нет. Поверхностные и грунтовые воды в жизни оз. Эбейты играют весьма существенную роль и являются одним из основных факторов минерального и водного питания озера. Под влиянием этих вод и климатических факторов минералы горных пород разрушаются, освобождают минеральные соли, а последнее затем выщелачиваются и сносятся в озеро. Систематические поступления засоленных поверхностных и грунтовых вод в озеро способствовали накоплению запасов солей промышленного значения, на базе которых сейчас на озере организован постоянно действующий сульфатный промысел.

Кроме того, поверхностные и грунтовые воды в районе оз. Эбейты — основные водные источники для удовлетворения хозяйственных потребностей местного населения и промышленных предприятий. Несмотря на важную роль и значение этих вод, их химический состав до сего времени почти совершенно не изучался.

Целью настоящей работы, обусловленной как чисто практическими потребностями, так и теоретическими соображениями, было — выяснить химический состав поверхностных и грунтовых вод и проследить их влияние на формирование насыщенных рассолов оз. Эбейты.

При установлении химического состава воды производились определения ионов — сульфатного, хлоридного, бикарбонатного, магния, кальция и сухого остатка по принятой в ИОНХ АН СССР методике химического анализа.

Определение сульфатного иона производилось весовым методом; сульфат-ион осаждался в виде сульфата бария. Для определения сульфат-иона брались такие количества воды, которые обеспечивали бы получение осадка сульфата бария около 100 мг. Хлоридные ионы определялись по методу Мора. Раствор азотокислого серебра, употребляемый для этих определений, был близок к 0,01 н. Для титрования бралось около 100 г

воды. Гидрокарбонатные ионы определялись титрованием 0,01 н. соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого индикатора. Магний-ион определялся оксихипопионовым методом (весовым путем). Кальций-ион осаждался в виде оксалата; затем отфильтрованный, тщательно промытый оксалат кальция растворялся и титровался в сернокислой среде 0,01 н. раствором перманганата натрия. При определении бикарбонатных ионов, ионов магния и кальция плавеска воды колебалась от 100 до 200 г.

Сухой остаток определялся выпариванием воды на водяной бане и просушиванием осадка при 105—120° в течение 3—4 час. до постоянного веса.

Содержание щелочных металлов определялось по разности.

ПОВЕРХНОСТИНЫЕ ВОДЫ РАЙОНА ОЗЕРА ЭБЕЙТЫ

В районе оз. Эбейты реки, ручьи, родники совершенно отсутствуют. Основная водная артерия — р. Иртыш, расположенная в Иргизской степи, находится в 100 км от озера на восток и лежит на 30 м ниже, чем зеркало озера. Питание озера происходит преимущественно поверхностными водами от временных водостоков, связанных с вынуждением атмосферных осадков (ливий) и поступлением весенних паводковых вод. Количество осадков, выпадающих в течение года, в среднем близко к 279 мм. Наибольшее количество поверхностных вод, поступающих по балкам в озеро, как нам пришлось наблюдать в 1940 г., приходится на апрель и связано с таянием снега, а в остальное время стоки очень небольшие.

Воды, текущие весной по балкам, менее минерализованы, чем грунтовые. Местное население использует эти воды для хозяйственных надобностей, устраивая искусственные водоемы в расширенных частях балки. Такие водоемы имеются почти в каждом селении.

В качестве примера, характеризующего химический состав поверхностных вод, можно сослаться на данные химического анализа, приведенные в табл. 1 (проба № 1, взятая из Кривого озера возле Красногорки, и № 2, взятая из Соленои балки в 3—4 км от озера).

На средней террасе воды, стекающие по большим балкам, остаются в глубоких вымоинах (ямах) в течение почти всего лета и, как показал химический анализ, при испарении концентрируются, достигая суммы солей 8,48% (см. табл. 1, пробы 3, 4, 5).

Сравнение данных химического анализа поверхностных вод и летних рассолов озера (см. табл. 1, рис. 1) иллюстрирует на химической диаграмме поразительную закономерность изменения содержания HCO_3^- , Mg^{++} , Ca^{++} в зависимости от суммы солей. Зависимость, прямолинейная для этих ионов, характеризует генетическую связь засоленности поверхностных грунтовых вод и рассолов озера.

Эта однородность и постоянство в отношении компонентов химического состава вод и рассолов убеждают нас в том, что соли в озере цакапливаются всецело вследствие вышелачивания их из окружающих грунтовых пород, осолоненных в результате химического разрушения горных пород и процессов почвообразования. Отклонение от закономерного положения на ионно-концентрационной диаграмме Cl^- и SO_4^{--} для отдельных образцов рассолов наблюдается лишь в тех случаях, когда имеются налицо резкое разбавление и выделение мирабилита, как это было в 1940 г.

Таблица 1

Химический состав поверхностных вод и растворов района оз. Эбейты

Место взятия пробы	Cl'	SO ₄ 〃	HCO ₃ '	Ca''	Mg''	Весовые проценты						
						Сухой остаток	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂
Кривое озеро, южн. берег, Красногорка (1940) . . .	0,03	—	0,019	0,003	0,002	0,024	0,012	0,012	—	—	—	0,005
Соленая балка, в 4 км от озе- ра, сев. бе- рег (1940) . . .	0,003	0,002	0,008	0,003	0,001	0,023	0,011	—	0,002	—	—	0,0002
Соленая балка, в 2 км от озе- ра, сев. берег Балка Амре, южн. берег аул Сара (1939)	0,51	0,132	1,001	0,025	0,036	1,04	0,11	0,032	—	0,17	—	0,0162
Цриморская балка, зап. берег (1939)	3,25	2,20	0,101	0,10	0,028	8,49	0,13	—	—	0,23	1,43	—
Район озера (1939) . . .	10,16	7,30	0,044	0,14	0,60	27,13	0,054	—	—	—	10,80	2,85
То же (1939) . . .	11,23	8,70	0,050	0,15	0,70	30,78	0,004	—	—	0,48	—	27,054
" (1940) . . .	10,24	7,80	—	—	0,60	—	—	—	—	—	12,29	2,74
" (1940) . . .	4,32	6,86	—	—	0,29	—	—	—	—	—	11,44	2,40
" (1941) . . .	4,08	7,16	—	—	0,30	—	—	—	—	—	10,14	1,14
" (1948) . . .	3,71	5,12	—	—	0,22	13,41	—	—	—	—	10,60	5,72
										—	7,61	15,15
										—	—	30,664
										—	—	28,07
										—	—	14,23
										—	—	17,00
										—	—	5,20
										—	—	17,06
										—	—	13,53
										—	—	5,06
										—	—	8,48

Разбавление рассолов поверхностными водами в оз. Эбейты — редкое явление, и оно наблюдается лишь в годы особого повышения общей влажности. В настоящий период (1947—1949 гг.) Западная Сибирь переживает временное увлажнение, и в озере наблюдается сильное разбавление рассолов поверхностными водами, вследствие чего концентрация рапы сни-

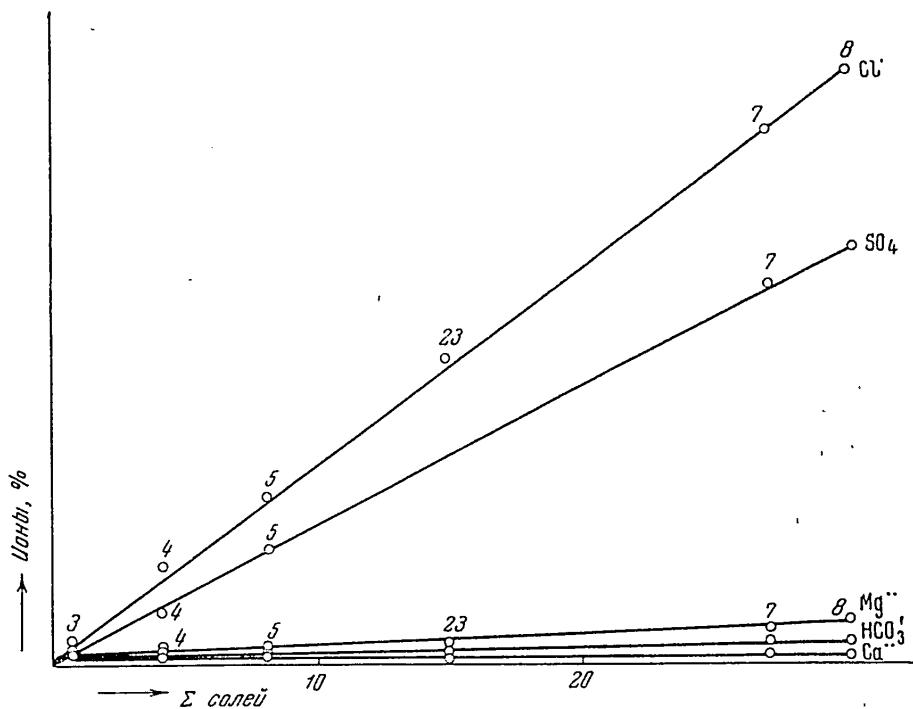


Рис. 1. Ионно-концентрационная диаграмма поверхностных вод района оз. Эбейты

зилась до 8—12%. Для того чтобы при начавшейся эксплуатации озера рапа не потеряла целостность и имела повышенную концентрацию солей до 17—20% необходимо срочно проложить ряд мероприятий, предупреждающих возможное разбавление рапы поверхностными водами. Одним из действенных и бесспорных средств борьбы с временными разбавлениями рассолов может быть регулирование водного режима озера при помощи плотин, сооруженных на больших балках (Соляной, Приморской, Амре и др.) для ограничения стока талых вод в озеро.

ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ

Второй из основных источников водного и минерального пития озера — это грунтовые воды. Придерживаясь геоморфологических особенностей района, представленных кольцевым возвышением, равнинным плато, окружающим все озеро, средней и озерной террасами, рассмотрим осолонение и химический состав грунтовых вод соответственно каждому геоморфологическому элементу в отдельности.

К гидрохимической характеристике вод района озера Эбейты

39

ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ КОЛЬЦЕВОГО ВОЗВЫШЕНИЯ

В кольцевом возвышении оз. Эбейты установлено два водоносных горизонта. Первый водоносный горизонт — верховодка — отмечен на глубине 5—12 м и расположен преимущественно в бурых суглинках и серых глинах. Вода этого горизонта в летнее время наблюдается только при избыточном выпадении осадков, а весной содержится в гравитационном состоянии. Второй водоносный горизонт вскрывается на глубинах 20—30 м под пластом плотной серой глины и находится в основном в серых кварцевых песках (третичных). А. А. Дорофеев [1], исследуя в 1936 г. воды второго горизонта, указывает, что они слабо минерализованы, с дебитом 48 л/ч. Местное население применяет эти воды для питья и других хозяйственных потребностей.

Водоносность обоих горизонтов и качество воды хорошо можно проследить по колодцам в поселках, расположенных вокруг озера. Глубина колодцев колеблется от 20 до 32 м. Пробы из разных колодцев, собранные нами в конце августа при круговом обьезде озера, были обработаны, и данные представлены в табл. 2 и рис. 2—4.

Таблица 2

Химический состав грунтовых вод кольцевого возвышения, отобранных из колодцев, расположенных вокруг оз. Эбейты

Определение	# пробы и место взятия						
	1 дер. Ксеньев- ка, сев. берег	2 дер. И.-Ца- рицино, вост. берег	3 дер. Гвозд- евка, вост. берег	4 дер. Капи- товка, юго-вост. берег	5 колхоз «Пророк», Степь., южн. берег	6 дер. Кере- бай, юго- зап. берег	7 дер. При- морскан, зап. берег
	удельный вес						
	1,007	1,008	1,005	1,005	1,004	1,006	1,008

Ионный состав, вес. %

Cl'	0,025	0,038	0,0096	0,012	0,007	0,014	0,031
SO ₄ ''	0,060	0,078	0,019	0,011	0,018	0,020	0,079
HCO ₃ '	0,054	0,064	0,028	0,041	0,016	0,034	0,036
Mg'	0,0036	0,014	0,002	0,003	0,0024	0,0024	0,014
Ca''	0,025	0,015	0,013	0,011	—	0,0054	0,028
Сухой остаток	0,15	0,20	0,055	0,071	0,051	0,086	0,20

Хлорный коэффициент

Σ солей	8,5	6,5	7,9	7,5	8,3	7,0	6,7
$\frac{SO_4}{Cl_2}$	1,2	1,0	1,0	0,5	1,2	0,7	1,1
$\frac{2 HCO_3}{Cl_2}$	3,1	1,7	2,8	3,2	2,8	2,8	1,1
$\frac{Mg}{Cl_2}$	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2
$\frac{Ca}{Cl_2}$	0,5	0,2	0,7	0,5	—	0,2	0,4

Начальным пунктом при круговом обьезде озера условно была принята деревня Ксеньевка, расположенная на северной стороне озера,

от которой по часовой стрелке был совершен кольцевой маршрут по деревням: Ново-Царицыно (на восток от озера), Гвоздевка (на юго-восток), Капитоновка (на юг), Керебай (на юго-запад), Приморская (на запад). Все эти населенные пункты находятся на кольцевом возвышении и удалены от озера на расстояние 3–6 км. Колхоз «Широкая степь» расположены в 15 км к югу от озера. Сопоставление результатов химического анализа вод указывает на переменную концентрацию солей (табл. 2). Сумма солей колеблется от 0,05 до 0,5%, причем сухой остаток наибольшей величины отмечен в водах восточной и западной сторон. Общее представление о степени изменения концентраций солей и ионов в грунтовых

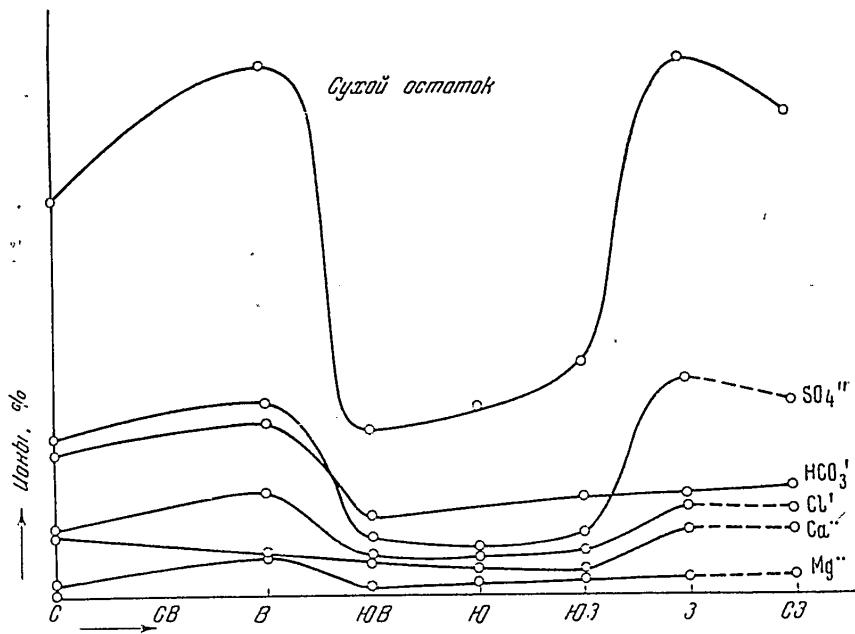


Рис. 2. Схематическое изменение концентрации солей в водах кольцевого возвышения

водах наглядно показывает схематическая диаграмма (рис. 2). Из диаграммы видно, что при движении от деревни Кесельевки до Ново-Царицыно наблюдается повышение концентраций солей до 0,20% и соответственно возрастает содержание Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и Mg^{2+} за исключением Ca^{2+} -иона, количество которого падает. Уменьшение содержания в водах ионов кальция, видимо, может быть объяснено связыванием кальция в нерастворимые карбонатные соли, вследствие реакции взаимодействия между углекислыми и сернокислыми или хлористыми солями. Это предположение о выделении кальция в осадок в виде карбонатов хорошо согласуется с образованием большого количества известково-мергелистых включений в грунтовых породах и повышенным содержанием карбонатов в почвах района оз. Эбейты, отмеченных нами в 1933 г. [1] и при буровых работах в 1937 г. П. Д. Паринским [2].

На участке между Ново-Царицыно и Гвоздевкой в грунтовых водах наблюдается уменьшение содержания солей (Σ солей 0,07%). Район

К гидрохимической характеристике вод района озера Эбейты

41.

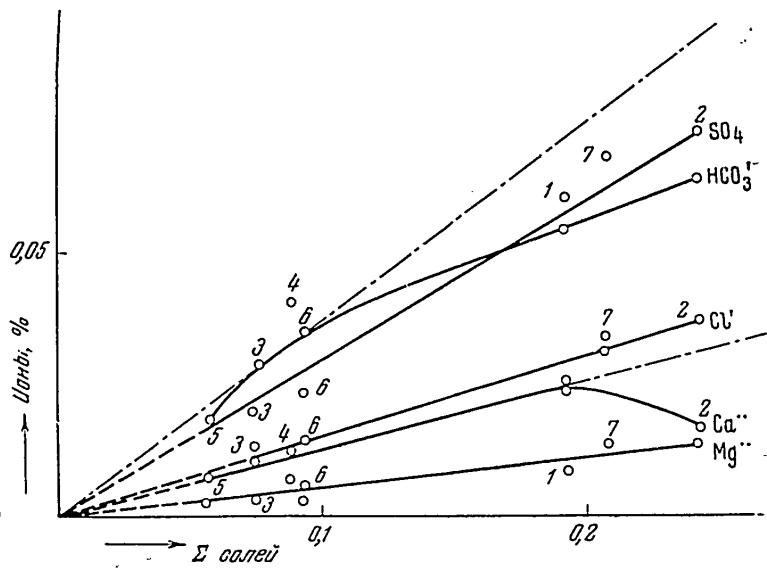


Рис. 3. Диаграмма вод кольцевого возвышения

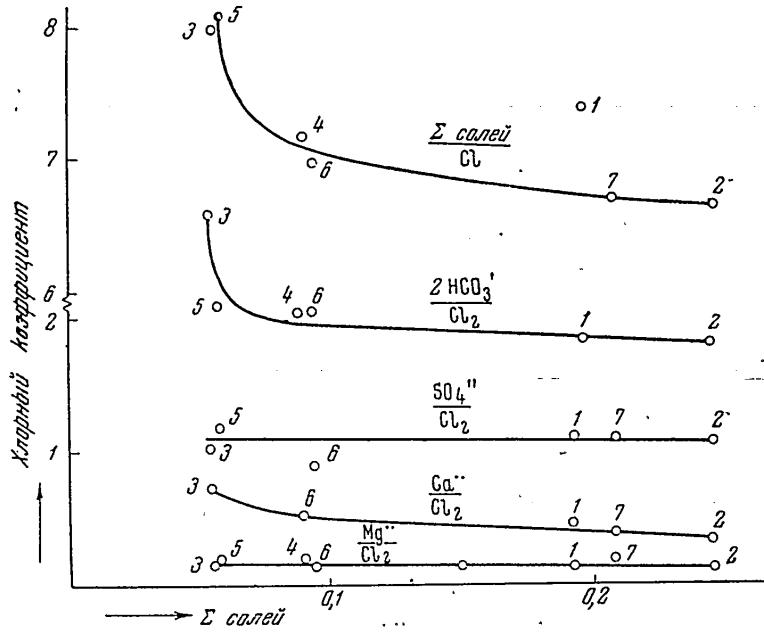


Рис. 4. Хлорные коэффициенты и сумма солей в водах кольцевого возвышения

дд. Гвоздевки и Керебая характеризуется постоянством химического состава грунтовой воды. От д. Керебая до д. Приморской опять наблюдается нарастание концентрации солей в 2 раза и больше, а к деревне Ксеньевке — понижение. Такое изменение содержания минеральных

солей в грунтовых водах может быть объяснено различной степенью засоленности плиоценовых отложений на этих участках.

Изменение концентраций солей зависит также от условий прохождения вод в грунтах и соприкосновения с растворимыми солями. По внешнему рельефу восточная и западная стороны имеют в этом отношении более благоприятные условия: равнинный рельеф, занимающий значительную площадь, почти неизрезанный балками, с очень пологими склонами к озеру, что обеспечивает замедление течения грунтовых вод и продолжительность соприкосновения воды с засоленными участками плиоцена, способствуя тем самым хорошему выщелачиванию солей из грунтовых пород.

Переходя к рассмотрению данных химического анализа грунтовых вод, следует отметить, что, как правило, в водах с суммой солей меньше 0,10% относительно больший процент приходится на соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и NaHCO_3 , содержание которых колеблется от 44,7 до 61,1%. Концентрация сульфатов изменяется от 16,7 до 31,6%, а хлоридов — от 19,7 до 24,5%. В водах с суммой солей, равной 0,20%, большую часть составляют сульфаты (40,4—51,5%), хлориды колеблются в пределах от 25,2 до 25,7%, а остальные 23,3—33,9% приходятся на карбонатные соли.

Изменение ионно-концентрационных и хлорных коэффициентов, в зависимости от концентрации солей, весьма наглядно иллюстрирует закономерное изменение содержания в водах ионов: Cl' , SO_4'' , HCO_3' , Mg'' и Ca'' (рис. 3 и 4). Для ионов Cl' , SO_4'' и Mg'' зависимость прямолинейная (рис. 3) и исходит из одной центральной точки диаграммы. Это указывает на однородность процесса обогащения грунтовых вод солями, образованными указанными выше ионами, связанным с выщелачиванием солей из засоленных грунтовых пород. Линии для Ca'' и HCO_3' от этой прямолинейности отклоняются, вследствие неодинаковой концентрации HCO_3' в грунтовой воде и частичного выделения кальция в осадок в виде карбоната или связывания его в почвенный комплекс. Эти линии, характеризующие поведение ионов Ca'' и HCO_3' , уклоняются от прямолинейного луча, приближаясь к оси абсцисс и указывая на уменьшение концентрации этих ионов с возрастанием суммы солей. Такая же закономерность наблюдается в расположении фигуративных точек на диаграмме (рис. 4), связывающей хлорные коэффициенты $\frac{X}{\text{Cl}_2}$ и сумму солей. X в данном случае соответствует содержанию одного из ионов: Mg'' , Ca'' , SO_4'' и HCO_3' . Хлорные коэффициенты $\frac{\text{Mg}''}{\text{Cl}_2}$ и $\frac{\text{SO}_4''}{\text{Cl}_2}$ для подавляющего большинства проб воды колеблются в очень небольших пределах.

Величины $\frac{\text{Mg}''}{\text{Cl}_2}$ колеблются в пределах от 0,1 до 0,3, а $\frac{\text{SO}_4''}{\text{Cl}_2}$ — в интервале от 0,7 до 1,2. Фигуративные точки для этих коэффициентов располагаются на химической диаграмме почти по прямой линии, идущей почти параллельно оси абсцисс (рис. 4) и указывающей на одинаковые соотношения этих составляющих (Mg'' , SO_4'' и Cl') при выщелачивании солей из плиоценовых отложений.

К гидрохимической характеристике вод района озера Эбейты

43

Кривые, характеризующие $\frac{\text{Ca}^{\prime\prime}}{\text{Cl}_2}$ и $\frac{2\text{HCO}_3^{\prime}}{\text{Cl}_2}$, имеют направление, отличное от линии хлорных коэффициентов магния и сульфата. Повидимому, на степень концентрации ионов $\text{Ca}^{\prime\prime}$ и HCO_3^{\prime} влияют не только выщелачивание и вымывание солей из засоленных грунтовых пород, но также и процессы доломитизации почв, связывающие углекислоту и кальций в нерастворимые соли. Хлорные коэффициенты $\frac{\Sigma \text{солей}}{\text{Cl}_2}$ не постоянны, в их изменении наблюдаются следующие закономерности: 1) чем меньше сумма солей, тем больше величина хлорного коэффициента, иначе говоря, при возрастании концентраций солей в воде наблюдается относительно большее повышение содержания хлора по сравнению с увеличением ионов магния, сульфата, кальция и карбоната; 2) для концентрации с суммой солей, равной 0,05%, величина $\frac{\Sigma \text{солей}}{\text{Cl}_2}$ доходит до 8,3, а при Σ солей, равной 0,20%, коэффициент падает до 6,7—6,4.

ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ СРЕДНЕЙ ТЕРРАСЫ

На территории средней террасы, как и в кольцевом возвышении, установлено наличие двух водоносных горизонтов. Верхний горизонт — типа верховодки — встречается на глубине 2—5 м от поверхности. Воды этого горизонта залегают в супесях и серых суглинках, безнапорны,

Таблица 3
Химический состав грунтовых вод средней и озерной террас

№ проб воды	Средняя терраса				Озерная терраса или бассейн озера		
	проба 4	проба 6	проба 9	проба 10	проба 11, гл. сив. 12 м	проба 12, гл. сив. 6 м	проба 13, гл. сив. 5 м
Ионный состав, вес. %							
Cl'	0,059	0,015	0,011	0,021	1,46	10,25	10,32
SO ₄ ''	0,047	0,014	0,009	0,013	0,62	2,01	1,69
HCO ₃ '	0,0074	0,0056	0,0017	0,0026	0,23	0,12	0,43
Mg''	0,0031	0,0012	0,0018	0,0012	—	—	—
Ca''	0,0041	0,0011	0,0010	0,0009	—	—	—
Хлорные коэффициенты							
$\frac{\Sigma \text{солей}}{\text{Cl}_2}$	3,00	3,50	3,00	2,70	2,47	0,97	0,97
$\frac{\text{SO}_4''}{\text{Cl}_2}$	0,40	0,46	0,41	0,81	0,25	0,10	0,08
$\frac{2\text{HCO}_3'}{\text{Cl}_2}$	0,12	0,18	0,15	0,12	0,09	0,005	0,02
$\frac{\text{Mg}''}{\text{Cl}_2}$	0,02	0,04	0,05	0,08	—	—	—
$\frac{\text{Ca}''}{\text{Cl}_2}$	0,03	0,03	0,04	0,02	—	—	—

имеют горько-солоноватый вкус. Второй водоносный горизонт средней террасы вскрывается на глубине 7—12 м в песчаных суглинках и серых глинах, содержащих включения известково-мергелистых конкреций. Воды этого горизонта имеют напор, доходящий до 6 м, они слабосолоноватого вкуса. В западной части озера граници между обоими горизонтами почти сливаются. Воды подходят к дневной поверхности, образуя своеобразную заболоченность, покрытую густой зарослью камыша (1,5—2,5 м высотой).

Химический состав грунтовых вод средней террасы представлен данными табл. 3, полученными при буровых работах [2]. В целях наиболее удобного сравнения эти данные пересчитаны нами на весовые проценты и связаны в соответствующие соли. При графическом изображении

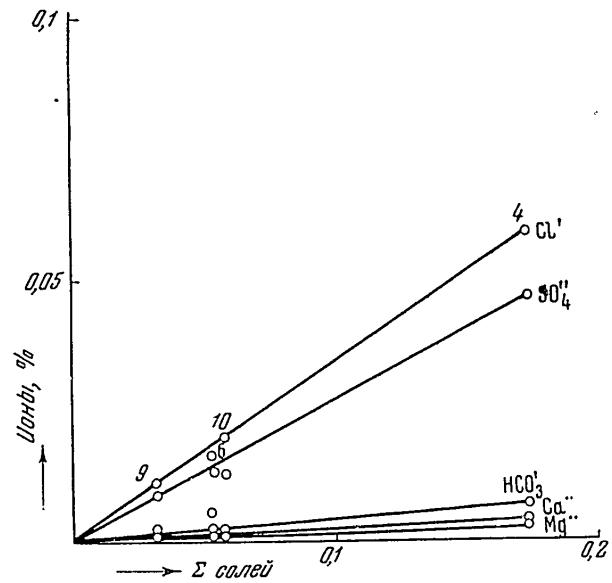


Рис. 5. Ионно-концентрационная диаграмма грунтовых вод средней террасы

результатов химического анализа грунтовых вод средней террасы мы на химической диаграмме наблюдаем те же самые закономерности, что и для грунтовых вод кольцевого возвышения (рис. 5). Точки располагаются по прямолинейному лучу, указывая на одинаковый процесс выщелачивания солей из засоленных плиоценовых и осадочных отложений средней террасы. Характерная особенность грунтовых вод средней террасы —

исключительное постоянство хлорных коэффициентов $\frac{SO_4^{''}}{Cl_2}$, $\frac{Mg^{''}}{Cl_2}$, $\frac{Ca^{''}}{Cl_2}$ и $\frac{2HCO_3^{'}}{Cl_2}$. Неизменность этих отношений указывает на непрерывный и пропорциональный рост или уменьшение ионов $Mg^{''}$, $Ca^{''}$, $SO_4^{''}$ и $HCO_3^{'}$ по отношению к хлор-иону. Концентрация ионов $Ca^{''}$ и $HCO_3^{'}$ не претерпевает таких изменений, как в водах кольцевого возвышения. Воды средней террасы содержат относительно большее количество хлор-иона, чем ионы $SO_4^{''}$ и $HCO_3^{'}$. Такое изменение в соотношении хлор-

иона объясняется влиянием на состав грунтовых вод хлоридных рассолов озера, проникающих посредством фильтрации в береговые зоны.

ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ ОЗЕРНОЙ ТЕРРАСЫ И БАССЕЙНА ОЗЕРА

В средней части озера в подстилающих суглиниках, содержащих кварцевые пески и гравий, на глубине 7—9 м встречен водоносный горизонт с напором воды до 9 м. Уровень воды устанавливается 0,3 м у южного берега и 2,3 м у северного. Воды сильно минерализованы, концентрация солей колеблется от 3,64 до 20,10%, в то время как сумма солей рассола озера равна 27—31%. Характеристика химического состава этих вод приведена в табл. 3 [1]. Содержание магния и кальция не определялось. Из таблицы видно, что минерализация вод с глубиной значительно падает. Падение концентрации солей с глубиной в грунтовых водах, видимо, следует отнести за счет уменьшения фильтрации рапы в нижние, подстилающие горизонты дна озера.

Что касается вод, имеющих концентрацию до 20% солей, то последняя может быть несколько завышена, так как бурение производилось под слоем рапы 0,5 м; следовательно, не исключена возможность частичного смешивания грунтовой воды с рассолами озера.

ВЫВОДЫ

1. Основное водоснабжение в районе оз. Эбейты пресной водой для хозяйственных и технических нужд может быть осуществлено за счет грунтовых вод (из колодцев) и поверхностных вод искусственных водоемов.

2. По химическому составу поверхностные и грунтовые воды весьма разнообразны как по содержанию разных солей, так и общей концентрации их. Преобладающими солями в этих водах при повышении минерализации являются хлориды и сульфаты натрия.

3. Минеральное и водное питание озера осуществляется только грунтовыми водами и периодически, во время выпадения атмосферных осадков и весной, поверхностными водами. Данные физико-химических диаграмм и сопоставление химического состава поверхностных, грунтовых вод и рассолов озера с очевидной убедительностью показали их генетическую связь и позволили установить, что осолонение озера всецело связано с процессом концентрирования рассолов и выплавления из пллоценовых отложений солей, образовавшихся в окружающих континентальных толщах, при выветривании смесенных минералов и процессах почвообразования.

4. В целях обеспечения промышленных концентраций солей в рассолах при наблюдающемся разбавлении рапы за последние годы (1947—1949) требуется срочное проведение мероприятий по регулированию стока поверхностных вод в озеро при помощи сооружения искусственных плотин в крупных балках (Амре, Соляной и др.).

Лаборатория перекисных соединений АН СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- И. Г. Дружинин. Физико-химическое исследование и промышленное освоение сульфатного оз. Эбейты. М., 1946.—Сульфатное оз. Эбейты. Сб. Сульфат натрия СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- П. Д. Паринский. О перспективах оз. Эбейты. Вестник ЗСГРТ, Новосибирск, 1937, 2, 76—83.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

М. Н. ГОЛОВКОВ

О ГИДРОХИМИИ ПРИРОДНЫХ ЛЬДОВ

Природные льды — это твердое состояние воды различных категорий; отсюда понятно их широкое распространение не только на Земле, но и (предположительно) на других планетах. Достаточно отметить количество постоянных (круглогодичных) льдов, из которых ледниковые покрывают более 3% [1], а почвенно-грунтовые льды областей вечной мерзлоты примерно 20% всей суши [2]. Последние только в СССР занимают большую площадь и составляют значительный процент всей территории [3]. Кроме того, огромные площади Северного и Южного Ледовитых океанов заняты скоплениями неподвижного и подвижного льда, частью земного (пресного), а частью морского (соленого) происхождения [1]. Наконец, в умеренных и полярных странах воды суши покрываются частью временным, частью устойчивым льдом, а земная поверхность покрывается частью временным, частью устойчивым снежным покровом.

При таком распространении твердое состояние воды не может не оказывать специфического влияния на жизнь Земли. В действительности это влияние огромно и весьма разнообразно. Так, геологами установлено существенное влияние льдов на изменение лица земной поверхности в течение почти всей ее геологической истории. Этому способствовало то обстоятельство, что наша планета на протяжении 1,5—2,5 млрд. лет своего существования [1] более десяти раз переживала так называемые ледниковые эпохи, т. е. обледеневала и покрывалась на значительной части своей поверхности мощным (в несколько десятков и сотен метров) слоем льдов [4].

Интересно отметить, что в то время, как почти все разнообразные научные гипотезы и теории о происхождении Земли сходятся на признании хотя бы одного положения о расплавленном состоянии ее в той или иной степени и в тот или иной период существования, многочисленные гипотезы о причинах периодических обледенений земного шара до сих пор не дают более или менее однозначного объяснения данному явлению и носят порой самый противоречивый характер [4]. Уже это положение указывает на то, что палеогеографическая история твердых фаз природной воды разработана далеко не достаточно.

Повидимому, такое состояние данного вопроса обусловлено отчасти тем, что лед, являясь одним из наиболее распространенных тел природы, остается в то же время наименее изученным (с точки зрения гидрохимии и физики твердого тела), как отмечает Б. П. Вейцберг [5]. В самом деле, до последнего времени считалось, например, что льды речные, озёрные, морские, ледниковые и тому подобные совершенно одинаковы и что отличия их связаны лишь различием механических включений. В частности,



Рис. 1. Лед р. Ненай. Панцирьсоморфная микроструктура. Шлиф. Прокатка льда в 40. Микрофото Г. Г. Щемелева. Увеличение 40. Проходящий свет.



Рис. 2. Лед из центральной части Северного Ледовитого океана. Амбиг-троморфная микроструктура. Шлиф. Проходящий свет. Увеличение 40. Микрофото М. Н. Гоголикова.

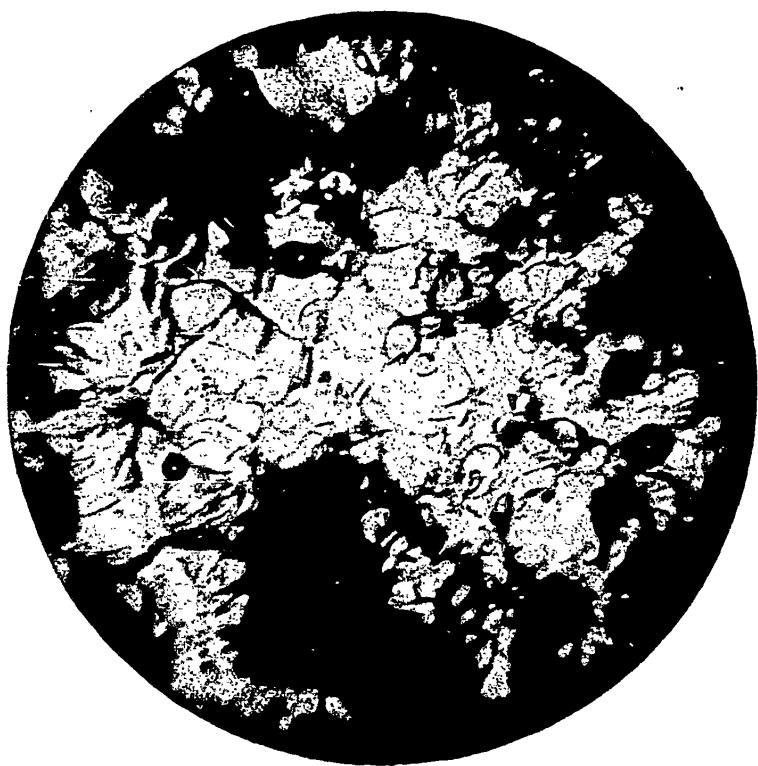
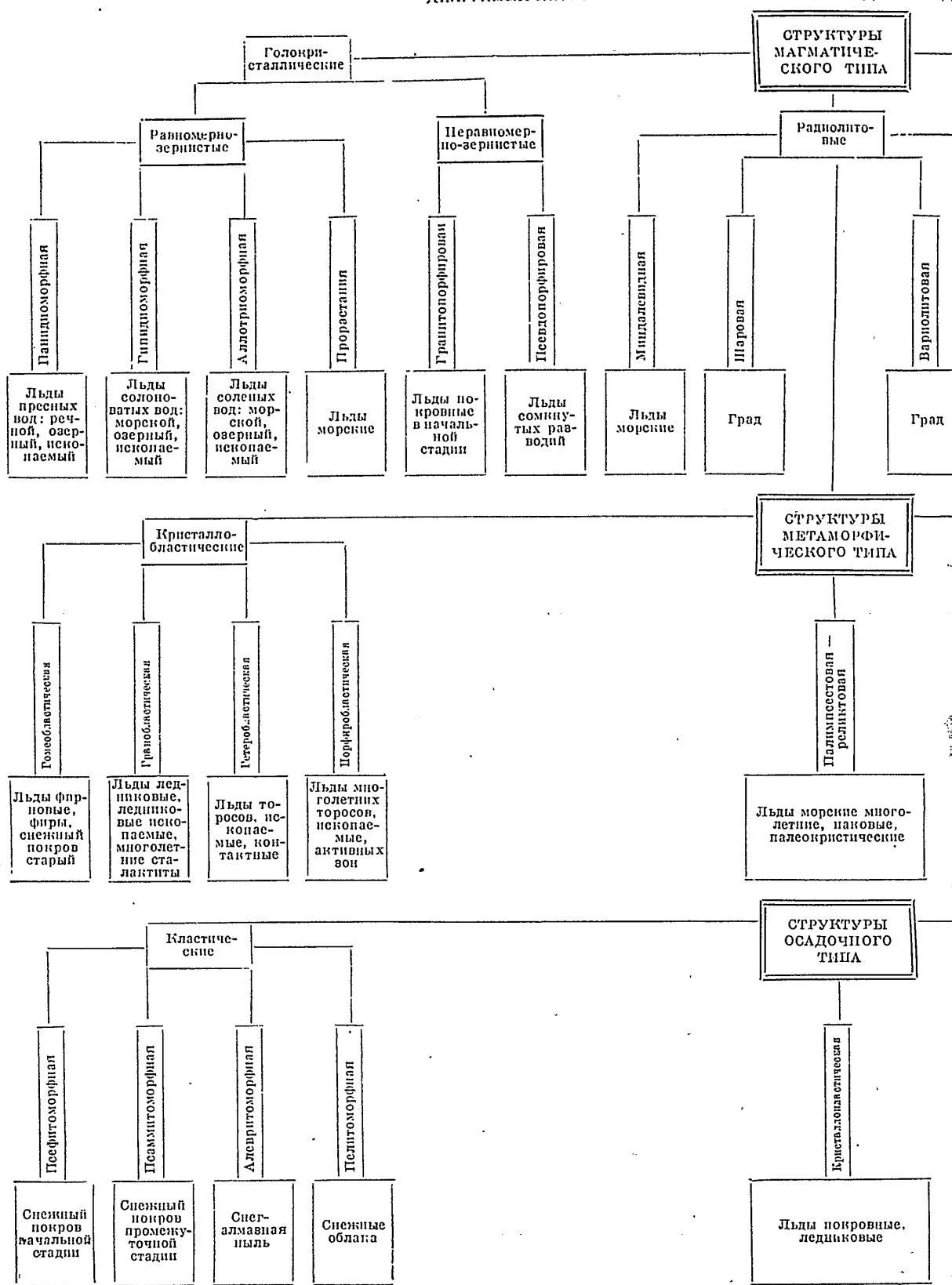


Рис. 3. Лед из тонкой части Карского моря. Гипидиоморфная микроструктура. Шлиф. Просекущий свет. Увеличение 40. Микрограф М. П. Голонкова

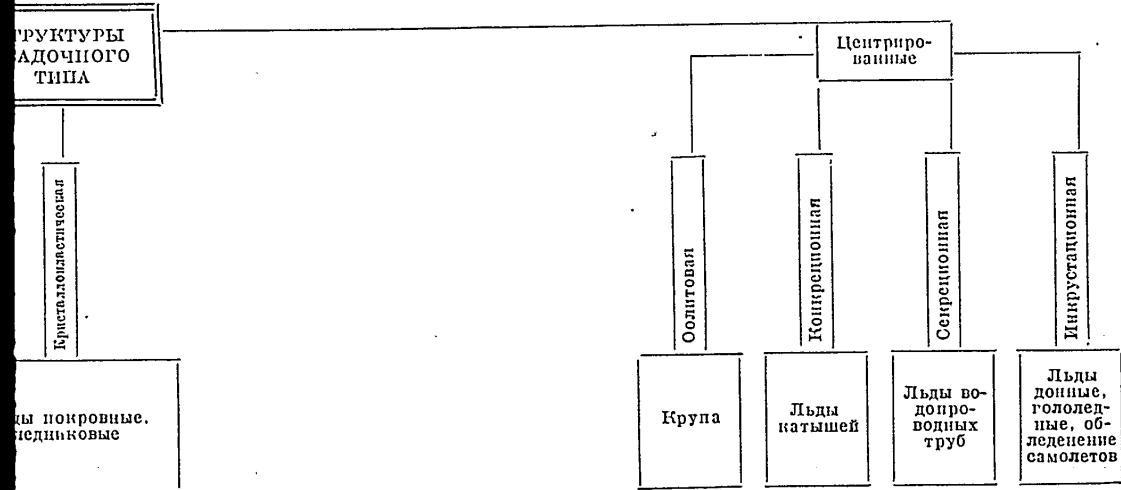
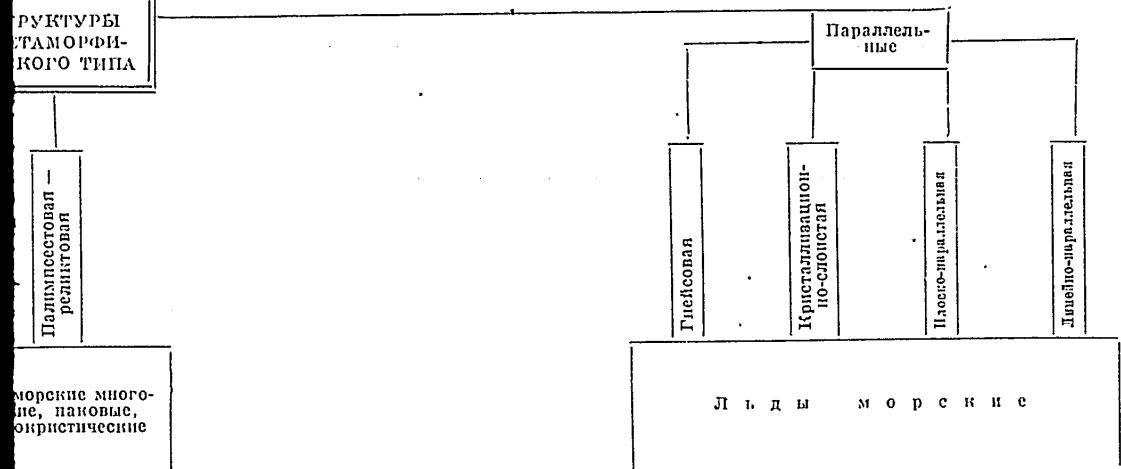
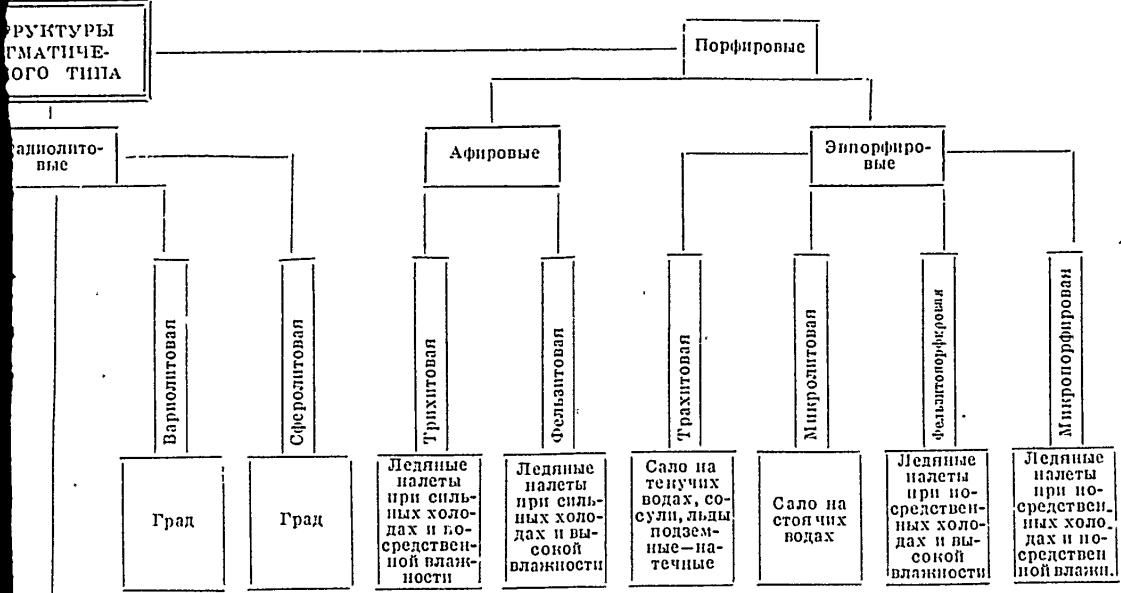


Рис. 4. Лед ледниковой (верховий р. Аргун, Канада). Гранобластическая микроструктура. Шлиф. Просекущий свет. Увеличение 40. Микрограф М. П. Голонкова

ДИАГРАММА ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИРОДНЫХ ЛЬДОВ



ПРИРОДНЫХ ЛЬДОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ



морские льды считались отличающимися только своей соленостью, благодаря включению морских солей; строение же твердых фаз воды различного происхождения считалось несущественным и нехарактерным свойством [6, 7]. Между тем кристалло-петрографические исследования обнаруживают вполне очевидные отличия структур льда различного генезиса. Так, речной, озерный и вообще пресноводный лед с петрографической точки зрения обладает так называемой панициноморфной микроструктурой (рис. 1); океанский, морской и вообще лед соленых вод характеризуется аллотриоморфной микроструктурой (рис. 2); льды солоноватых вод имеют гиппидиоморфную микроструктуру (рис. 3); льды ледниковые отличаются кристалло-блестищими структурами, в частности, гранобластической (рис. 4), и т. д. [8—10]. Вообще, если графически представить основные типы петрографической структуры по генетическим категориям горных пород и расположить главнейшие виды природных льдов (речные, озерные, морские, ледниковые, ископаемые, а также град, гололед, снег, ишай, изморозь, крупу, лед, образующийся при замерзании воды в трубах, при обледенении самолетов и т. п.) соответственно присущей им микроструктуре, обусловливаемой гидрохимическими и термодинамическими условиями образования, то получится следующая диаграмма петрографических структур природных льдов различного генезиса (см. вклейку). В данной статье нет возможности подробно описывать эти структуры, хотя в полном виде наша диаграмма сопровождается соответствующим словарем и атласом микрофотографий льдов каждой категории; впрочем, приведенная здесь терминология структур имеет общеупрощенный петрографический смысл [11].

С петрографической точки зрения выдвигаемое нами положение понятно, а именно: природные воды обладают различными гидрохимическими свойствами, так как, согласно академику В. И. Вернадскому, они представляют собой различные растворы [1]. Факторы равновесия этих растворов в различных физико-географических условиях складываются по-разному; следовательно, и соответственно возникающие твердые фазы, т. е. льды, тоже должны быть различными. Это различие проявляется прежде всего на структуре как основном свойстве твердых фаз. Структура же обуславливает и другие физические свойства: удельный вес, электропроводность, механические свойства и пр. (следует иметь в виду, что отдельным видам микроструктур и их группам отвечают определенные типы текстуры льдов как совокупности характерных внешних свойств и признаков, связанных с пространственным взаиморасположением физических единиц, обнаруживаемых иногда невооруженным глазом [8]).

Таким образом, гидрохимические особенности природных вод обуславливают прежде всего формирование основных свойств льда как физически твердого тела, что показывают непосредственные исследования, отображенные в диаграмме структур (не касаясь здесь влияния термических условий, чему автор данной статьи посвятил специальные исследования). Это положение имеет большое теоретическое и в особенности практическое значение. Имеющиеся уже сейчас данные позволяют решать ряд конкретных вопросов в палеогеографии (генезис каменистых льдов), в ледовом мореплавании (правильная оценка механических свойств льда) и пр. [12].

Однако полученные нами данные не являются исчерпывающими, так как ряд вопросов остается еще не выясненным; это касается в особенности гидрохимических исследований в отношении природных льдов всех категорий. Если взять наиболее изученный в гидрохимическом

отношении морской лед, то окажется, что вопрос о распределении солей в нем требует ряда уточнений; механизм химии морского льда изучен схематически. Между тем установлено, что процессы формирования и расформирования ледяного покрова в тех или иных участках морей и океанов оказывают существенное влияние на гидрохимический режим, миграцию вод, биопроцессы и т. д. В этом явлении видно значение гидрохимии льдов в широком физико-географическом масштабе, что и определяет ее значение.

Все сказанное выше говорит о необходимости дальнейшего развития петрографического и в особенности гидрохимического изучения различных природных льдов; данные, полученные таким путем, позволят подойти к решению ряда важнейших практических вопросов и, быть может, помогут уточнить загадочные до сих пор страницы в истории нашей планеты, связанные с ее периодическим обледенением.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Верниадский. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод. Л., 1933.
2. С. П. Суслов. Физическая география СССР. Западная Сибирь, Восточная Сибирь, Дальний Восток, Средняя Азия. М.—Л., 1947.
3. М. И. Сумгин и др. Общее мерзлотоведение. М.—Л., 1940.
4. С. В. Калесник. Общая гляциология. Л., 1939.
5. Б. П. Вейнберг. Лед. М.—Л., 1940.
6. М. Ермоляев. Инструкция для экспедиционного изучения испытываемого льда. Л., 1932.
7. И. П. Герасимов и К. К. Марков. Ледниковый период на территории СССР. Тр. Ин-та географии АН СССР, 1939.
8. М. П. Головков. К петрографии льда Карского моря. Тр. Аркт. ин-та, 1936, 60.
9. М. П. Головков. Исследование льда Кулгурской пещеры. Уч. зап. ЛГУ, 1939, 21, в. 5.
10. М. П. Головков. О некоторых свойствах льда, образующегося при обледенении самолета. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 1940, 1.
11. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Петрографический словарь. М.—Л., 1937.
12. М. П. Головков. О некоторых явлениях кристаллогенезиса в связи с проблемой обледенения в мореплавании. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 1941, 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

В. Я. ЕРЕМЕНКО

К МЕТОДИКЕ ВЗЯТИЯ ОБРАЗЦОВ ВОД ИЗ БУРОВЫХ СКВАЖИН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Образцы вод из буровых скважин, как известно, надлежит брать из скважины после откачки из нее застоявшейся воды и наполнения ее свежей водой. Если образец воды брать непосредственно после того, как скважина наполнится водой после откачки, вода в большинстве случаев будет содержать взвешенные вещества.

Воду со взвешенными веществами нельзя непосредственно использовать для определения агрессивной углекислоты.

В таких случаях воду оставляют в покое для осветления. При этом опускают из вида изменения в содержании свободной углекислоты и HCO_3' , которые происходят в воде при взаимодействии воды со шламом, обычно содержащим карбонаты в тонкодисперсном состоянии. Поэтому образец воды для определения агрессивной углекислоты следует брать из скважины, снабженной фильтром.

Батометры, которые применяют в настоящее время для взятия образцов воды из буровых скважин, не обеспечивают сохранения углекислоты (для анализа) во время взятия образца воды из батометра. В связи с этим автором было сконструировано два батометра для взятия образцов воды из буровых скважин. Батометры сконструированы на основе батометров Симонова [1] и др. [2].

Батометр 1 (рис. 1) состоит из: трубы 1; направляющих 2; нижней пробки 3; верхней пробки 4; втулок 5; трубки 6, на которой подвешивается труба 1 к пробке 4; стержня 7; троса 8; посыльного груза 9 со шпилькой 21, которая удерживает вверху посыльный груз 9 при спуске батометра в скважину; уплотняющих резиновых колец 10; трубки 11, которая ввинчена в пробку 4 и несет крестовину 14 с собачками 15; трубки 12 с бортиком, за который захватывают собачки при зарядке батометра перед взятием образца воды; трубка 12 жестко соединена со стержнем 7; трубки ударника 13, которая отводит в сторону собачки 15; трубка 13 свободно надета на трубку 12 и имеет прорезь, через который проходит болт 17, удерживающий трубку 13 на трубке 12.

Болт 17 служит для подвешивания батометра на тросе 8, на котором батометр опускают в скважину. Предохранительный колпак 22 надевают на батометр 1 при хранении и перевозке, так как без этого может быть изогнут стержень 7, и пробка 4 перестанет скользить по стержню 7.

Для подготовки батометра 1 к взятию образца воды снимают предохранительный колпак, берут батометр за трубку 1, прижимают

трубку 13 до отказа по направлению к пробке 4 и отводят ее обратно. В это время собачки 15 захватывают за бортик трубы 12, нижняя пробка 3 открывает нижнее отверстие, а верхняя пробка 4 открывает верхнее отверстие. После этого батометр присоединяют к тросу 8, который проходит через легкий блок. Блок прикрепляют к треноге или к тросу, на котором опускают и поднимают буровой инструмент. После этого в посыльный груз вставляют вилку 21, и батометр готов к взятию образца воды. К концу троса 8 прикрепляют железный стержень, за который держат трос при опускании батометра в скважину и при поднятии его.

Батометр 2 (рис. 1) состоит из: трубы 1; направляющих 2; нижней пробки 3; верхней пробки 4; втулок 5, троса 8; посыльного груза 9 со шпилькой 21, которая удерживает посыльный груз вверху при опускании батометра в скважину; уплотняющих резиновых колец 10; трубы 11, которая ввинчена в пробку 4 и несет крестовину 14 с собачками 15; трубы 12, жестко скрепленной с тросом 16; трубы ударника 13, которая отводит в сторону собачки 15. Она свободно надета на трубку 12 и имеет прорезь, через который проходит болт 17, удерживающий трубку 13 на трубке 12. Болт 17 служит также для подвешивания батометра к тросу 8, на котором батометр опускают в скважину. Тросы 18 служат для подвешивания трубы 1 к пробке 4. Трос 16 служит для подвешивания нижней пробки 3 к трубке 12.

Для подготовки батометра 2 к взятию образца вынимают пробку 3 из трубы 1, берут батометр за пробку 4, спускают по тросу трубы 12 и 13 к трубке 11, прижимают трубку 13 по направлению к пробке 4 до отказа и отводят назад. В это время собачки 15 захватывают за бортик трубы 12. После этого батометр готов к взятию образца.

При опускании батометра в скважину в посыльный груз вставляется шпилька, которая опирается на края трубы скважины и задерживает его.

Когда батометр опущен на желаемую глубину, освобождают посыльный груз от шпильки. Груз падает, ударяет по трубке 13, которая освобождает собачек от сцепления с трубкой 12, труба 1 надает вниз на пробку 3, а пробка 4 закрывает верхнее отверстие. После этого батометр вытягивают из буровой скважины.

Опускание батометра и поднятие его следует производить, пользуясь легким блоком.

После взятия образца трос следует свертывать кругами и не в коем случае не паворачивать на палку. Пробка 4 обоих батометров состоит из двух частей — верхней и нижней. Верхняя часть может вращаться на нарезке трубы 11. В обеих частях пробки 4 имеется канал для взятия образца воды из батометра. При взятии образца воды батометром из скважины верхняя часть завинчивается до отказа. При этом отверстия в верхней и нижней частях не совпадают.

Для взятия воды из батометра верхняя часть верхней пробки поворачивается до совпадения отверстий. Из открытого отверстия образец воды берется сифоном.

В батометре 1 нижняя пробка находится на сравнительно близком расстоянии от трубы, поэтому опускание его должно быть сравнительно медленным, чтобы образец отображал тот состав воды, на уровне которого закрылся батометр.

Батометр 2 можно опускать с любой скоростью. Если образец воды берется у дна, то после того, как нижняя пробка коснулась дна, батометр следует подтянуть настолько, чтобы нижняя пробка не касалась дна, и тогда приводить в действие сбрасывающий механизм.

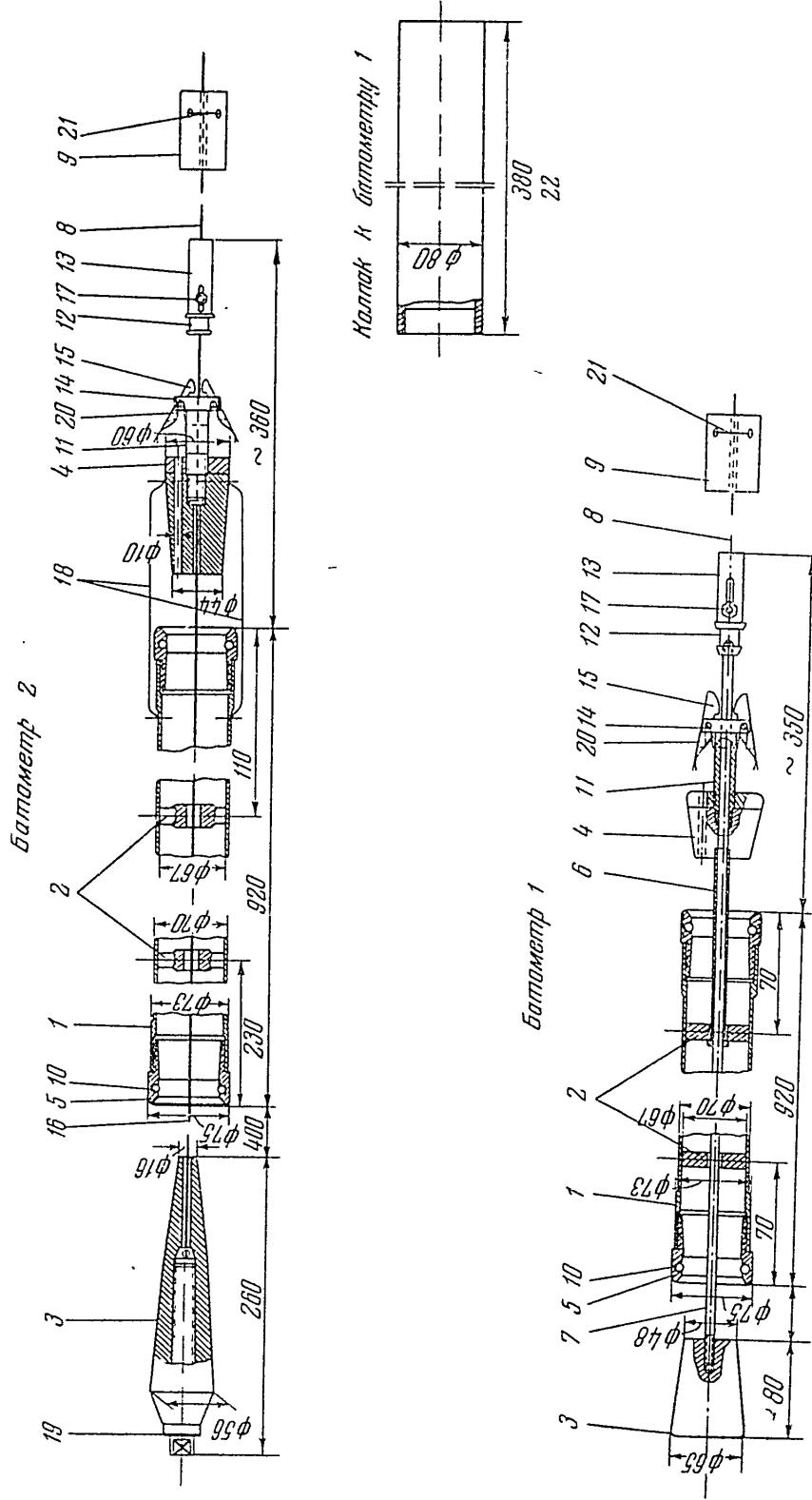


Рис. 1. Батометры для взятия образцов мутных буровых вод для определения агрессивной углекислоты,

внедримененные Гидрохимическим институтом АН СССР
 1 — труба; 2 — направляющая (2); 3 — пробка пинки; 4 — пробка верхняя; 5 — пробка нижняя (2); 6 — трубка (2); 7 — трубка верхняя; 8 — стеклицы; 9 — трос диаметром 3 мм;
 10 — посыпанный грунт; 11 — уплотнительные кольца (2); 12 — трубка; 13 — трубка-упорник; 14 — трубка; 15 — крестовина; 16 — пробка; 17 — болт; 18 — трос диаметром 1 мм (2); 19 — болт; 20 — прокладка; 21 — пружина

ВЫВОДЫ

Испытание батометров в лабораторных и производственных условиях показало:

1. При хранении в них воды с содержанием свободной CO_2 до 110 мг/л потеря двуокиси углерода в течение 6 час. была столь незначительна, что ее можно пренебречь.

2. Плотность затворов в батометрах наблюдается и в том случае, когда вода содержит взвешенные песчинки.

3. При взятии образца воды из батометра для анализа потеря двуокиси углерода не наблюдается.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Каталог. М., Машгиз, 36, 51.
2. Стандарт. методы хим. и бактер. исследований воды. 1940, стр. 17.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Т. В. ДЫШКО

**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОМЕТОДА КЬЕЛЬДАЛЯ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

Как известно, непременная составная часть органического вещества природных вод есть азот. Непосредственные определения органического азота в водах весьма немногочисленны. Значительно чаще, особенно при санитарно-химических исследованиях воды, проводится определение так называемого альбуминоидного азота, который затем перечисляется на органический азот.

При этом обычно принимается, что альбуминоидный азот составляет около 50% органического азота.

Однако, как указывает Б. А. Скоцицев [1], даже из сопоставления немногих имеющихся сравнительных данных следует, что величина отношения $\frac{N \text{ альбуминоидный}}{N \text{ органический}}$ непостоянна. Произведенное им же сопоставление величин отношения $\frac{N \text{ альбуминоидный}}{O \text{ окисляемости}} \times 10$ также дает основание полагать, что величины отношения $\frac{N \text{ альбуминоидный}}{N \text{ органический}}$ в разных водах могут колебаться довольно значительно.

Названные отношения $\frac{N \text{ альбуминоидный}}{N \text{ органический}}, \frac{N \text{ альбуминоидный}}{O \text{ окисляемости}} \times 10$, а также $\frac{C \text{ органический}}{N \text{ органический}}$ могут быть использованы для качественной характеристики органического вещества природных вод [1].

Большой практический интерес представляет накопление материала по параллельно проводимым определениям органического и альбуминоидного азота, а также органического азота и окисляемости и органического азота и углерода в разных природных водах, отличающихся по содержанию и по происхождению органического вещества. Наиболее применимым методом для определения органического азота в водах в настоящее время надо считать метод сожжения с крепкой серной кислотой, т. е. метод Кьельдالя в его микроварианте [2].

Обычно содержание органического азота в природных водах бывает весьма невелико. Когда мы приступили к определению органического азота в воде при помощи указанного выше микрометода, выяснилась необходимость разработки некоторых деталей этого метода. Ниже приводятся результаты проведенных исследований, которые были доставлены как на известных органических соединениях, так и на природных водах.

1. РАЗРАБОТКА ДЕТАЛЕЙ МЕТОДА

Определение остатка кислоты. При микроопределении азота оставшуюся в приемнике кислоту обычно рекомендуют определять подометрическим методом [2, 3]; однако при наших определениях этот прием давал неточные результаты. Действительно, если при контролльном установлении соотношения между 5 мл 0,01 н. серной кислоты и 0,01 н. раствором гипосульфита (в присутствии крахмала) конец титрования отмечался отчетливо, то конец титрования остатка серной кислоты в приемнике с отгоном был выражен неотчетливо. В этом случае исчезновение синей окраски было нечетким.

Это явление, несомненно, вызывалось значительным разбавлением за время отгона находящейся в приемнике 0,01 н. серной кислоты. При 5-минутной отгонке количество дистиллята составляло около 20—25 мл, т. е. серная кислота разбавлялась примерно в 4—5 раз; таким образом, концентрация ее вместо 0,01 н. становилась 0,002 н. В таких условиях на правильности титрования особенно сильно сказываются обычно присущие в лабораторном воздухе окислы азота и, конечно, угольная кислота, которые могут попадать в приемник во время титрования. Результаты такого титрования приведены в табл. 1.

Таблица 1
Подометрическое титрование 0,01 н. серной кислоты

№ опыта	Расход 0,01 н. раствора гипосульфита на 5 мл 0,01 н. серной кислоты	
	без разведения	с 4-кратным разведением двойной перегнанной бензамиачной дистиллированной водой
1	4,86	4,56 * — 4,62 — 4,68
2	4,86	4,74 * — 4,80 — 4,86
3	4,86	4,76 * — 4,78 — 4,80

* При введении этого количества гипосульфита синяя окраска исчезала, но вскоре появлялась вновь; последняя цифра соответствует тому моменту, когда окраска пропадала.

Установленная в данных условиях неточность подометрического титрования остатка кислоты при определении очень малых количеств азота побудила нас отказаться от этого метода титрования и перейти на алкалиметрическое титрование с индикатором метиловым красным при обязательном кипячении титруемого раствора в конце титрования *.

Этот прием [4, 5] обладает тем преимуществом перед описанным выше методом подометрического титрования, что конец титрования отчетлив даже в очень разведенных растворах; нитриты в данном случае не мешают, а угольная кислота устраивается подогреванием [4, 5]. Согласно Кольгофу, степень точности этого приема составляет 0,2% [4]. Контрольные опыты, проведенные для алкалиметрического титрования 0,01 н. раствора серной кислоты, подтверждают сказанное выше (табл. 2).

* Подробное описание техники титрования см. ниже.

Таблица 2

Алкалиметрическое титрование кислоты с индикатором
метиловым красным и кипячением к концу титрования

№ опыта	Расход 0,01 н. щелочи на 5 мл 0,01 н. кислоты	
	без разведения	с 5-кратным разведением
1	4,98	4,97
2	4,96	4,97
3	4,96	4,96
4	4,92	4,92
5	4,92	4,92
6	3,79	3,77
7	3,77	3,77
8	4,92	4,92
9	4,91	4,90

Из таблицы видно, что расход 0,01 н. щелочи был одинаков при титровании серной кислоты как неразведенной, так и разведенной в 4—5 раз. Переход окраски титруемого раствора из розового в желтый наступал четко после прибавления одной капли 0,01 н. раствора щелочи.

В дальнейшем при всех определениях применялось алкалиметрическое титрование с индикатором метиловым красным и кипячением раствора в конце титрования.

Предохранение приемника от поступления аммиака из воздуха

Уже первые опыты с такими соединениями, как гликоколь, бензамид, показали, что определение азота в пробах, содержащих около 100 γ азота в определении, давали сильно повышенные результаты. При этом было установлено, что концентрация серной кислоты в трех последовательно (через 5—7 мин.) сменяемых приемниках уменьшалась.

Таким образом, можно было предполагать, что полного удаления аммиака не происходило даже за 15—21 мин. отгона, хотя в руководствах обычно рекомендуемая длительность отгона составляет 5—7 мин. То же наблюдалось и при постановке слепого опыта, т. е. при сожжении одной серной кислоты (табл. 3).

Данное явление, как это вскоре выяснилось, было обусловлено поглощением серной кислотой аммиака из воздуха лаборатории, где его концентрация обычно бывает довольно высокой; известно, что уже 3 γ аммиачного азота связывают 0,02 мл 0,01 н. раствора серной кислоты. Особенно благоприятный момент для поглощения аммиака из воздуха наступает, когда кончик дистилляционной трубки вынимается из кислоты и охлажденные пары, содержащие отгоняемый аммиак, в виде капель падают в приемную колбу.

Для устранения влияния на результаты анализа аммиака, содержащегося в воздухе рабочего помещения, нами были присоединены к приемной колбе поглотители с серной кислотой, разведенной 1 : 3 (рис. 1). После применения указанного приспособления в последующих анализах при отгоне аммиачного азота уменьшение количества 0,01 н. серной кислоты наблюдалось только в первом приемнике. Во втором приемнике расход щелочи приближался к контрольному определению, а в третьем

Таблица 3

Определение азота в гликоколе и в серной кислоте до применения предохранительного поглотителя

Исследуемый объект	Расход 0,01 н. раствора щелочи при титровании кислоты, мл			Найденное количество азота в определяемой пробе	
	в контроле	в исслед. пробе		γ	%
Гликоколь 100 γ	4,15	I * 3,26 II 3,99 III 2,98	298,0	298	
Крепкая серная кислота 1 мл ($d = 1,84$)	4,18	I 3,98 II 3,98 III 3,98	84,0	—	

приемнике расход щелочи обычно совпадал с тем количеством щелочи, которое идет на титрование контрольных 5 мл 0,01 н. серной кислоты. Это иллюстрируется в табл. 4, где приведены данные контрольных опытов по определению аммиачного и органического азота в серной кислоте, идущей для сожжения. В дальнейшем во всех опытах мы пользовались предохранительными поглотителями.

Таблица 4

Контрольное определение аммиачного и органического азота в крепкой серной кислоте

Количество серной кислоты, взятой для контроля, мл	Расход 0,01 н. щелочи при титровании 5 мл кислоты, мл			Количество азота, γ	
	в контроле	в исслед. пробе		во взятом объеме	в 1 мл
1,0	4,17	I — 4,11 II — 4,14 III — 4,16	14,0	14,0	
3,0	4,17	I — 4,03 II — 4,14 III — 4,17	23,8	7,9	
3,0	4,17	I — 4,00 II — 4,12 III — 4,17	30,8	10,2	
1,0	4,17	I — 4,08 II — 4,17 III — 4,17	12,6	12,6	

* I, II, III — три последовательно смешаемых приемника с серной кислотой

Описание условий сожжения, отгона и титрования

Для проведения опытов были приготовлены на бидистилляте растворы определенных азотсодержащих веществ с различным содержанием азота.

Определенный объем соответствующего раствора из пипетки вносили в кильдальевскую колбу емкостью 100 мл; туда же вносили 1 мл крепкой серной кислоты ($d=1,84$) и в качестве катализатора маленькую каплю очищенной ртути, а также 0,2 г прокаленного сернокислого калия для повышения температуры кипения смеси.

Для производства сожжения колбу укрепляли над электрической плиткой в наклонном положении в вытяжном шкафу, в котором не было аммиака, и упаривали до удаления водных паров. Затем колбу закрывали стеклянной пробкой-холодильником и проводили сконцентрирование смеси в.

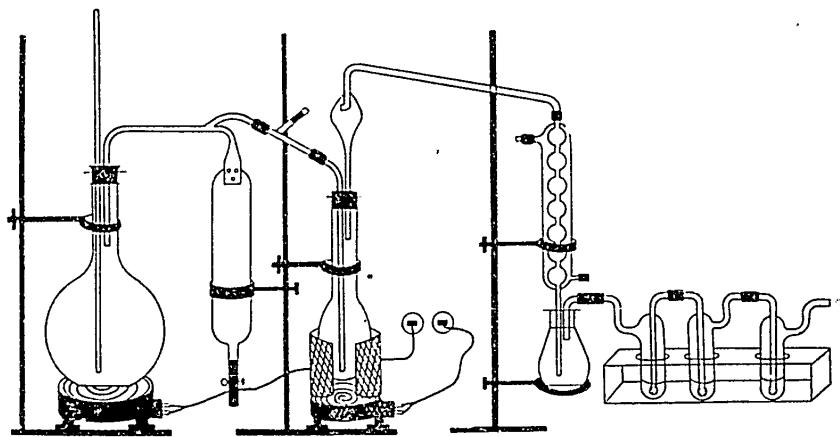


Рис. 1. Прибор для отгонки аммиака

течение 40—50 мин. После полного охлаждения колбы ее содержимое—разбавляли 5 мл безаммиачной воды, которую вносили из пинцетки таким образом, чтобы обмыть горло колбы и ту часть пробки-холодильника, которая во время сжигания пробы находилась погруженной в горлышко колбы.

Для отгонки малых количеств аммиака обычно использовались прибором, изображенным на рис. 1. Для поглощения аммиака из воздуха помещения применялись поглотители, присоединенные к колбе, как это показано на рис. 1. Принципом служили конические колбы на 100—125 мл с притертymi пробками. Перед отгоном аммиака вся аппаратура очищалась пропариванием в течение 15—20 мин. После того как прибор был очищен, заменили занесенную кильдальевскую колбу колбой, в которой производили сожжение испытуемого вещества. Вместо колбы-принципала присоединяли колбу, в которую предварительно вносили 5 мл 0,01 н. серной кислоты, и погружали в кислоту конец трубки холодильника.

Через воронку, надетую на отросток (рис. 1), вливали 8 мл 33% пцелочи, свободной от аммиака и содержащей 20 г тиосульфата патрия в 1 л раствора (для расщепления амидорутиновых соединений), и включали плитку под паровиком. После начавшегося парообразования слегка подогревали кильдальевскую (перегонную) колбу для предотвращения конденсации в ней большого количества паров воды. Однако слишком

сильный нагрев вреден, так как при бурном кипении из колбы могут увлекаться капли щелочного раствора.

При начавшейся конденсации паров в колбе-приемнике нижний конец трубы холодильника приподнимался над поверхностью кислоты, и дистилляцию продолжали еще 5 мин. После этого отсоединяли первый приемник и присоединяли заранее приготовленный второй приемник также с 5 мл 0,01 н. серной кислоты (ногружать конец дистилляционной трубы в кислоту в приемники II и III не следует); отгон продолжают еще 5 мин. и сменяют приемник II на III, повторяя ту же операцию отгона. Каждую приемную колбу после ее отключения от прибора следуют сразу же закрывать притертоей пробкой.

Полученные таким образом три отгона оттитровывали 0,01 н. раствором щелочи. Титрование избыточной кислоты проводится в присутствии индикатора метилового красного до начинаяющегося перехода яркокрасной окраски в розовую; после этого титруемый раствор нагревают до кипения и заканчивают титрование в момент ясного перехода розового цвета в желтый. Как правило, количество щелочи, пошедшее на титрование остаточной кислоты в приемнике III, в наших опытах совпадало с количеством щелочи, пошедшей на титрование контрольной пробы. Для контроля оттитровывают в двух колбах по 5 мл 0,01 н. серной кислоты, разбавленной 5 мл дистиллированной безаммиачной воды.

Принимая во внимание, что определяется весьма малое количество азота (в определении 100—130 γ), следует на всех этапах работы соблюдать большую тщательность. 0,01 н. раствор щелочи должен храниться в парафинированной бутылке с присоединенной к ней микробюretteй на 5 мл с делениями на 0,01 мл и имеющей весьма тонко оттянутый конец. 0,01 н. раствор серной кислоты наливается из пипетки на 5 мл последовательно в 5 колбочек-приемников, которые сразу же закрываются притертыми пробками. Следует строго соблюдать условия спуска кислоты из пипетки; 2 колбочки с кислотой служат для контроля, а 3 — для собирации отгона. Колбы-приемники должны быть из стойкого стекла, так как обыкновенные сорта стекол при нагревании выделяют заметные количества щелочи.

Титр серной кислоты устанавливается по буре и должен быть точно 0,01 н. Для вычисления азота в испытуемой пробе складывают число миллилитров 0,01 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование остаточной кислоты в трех колбах-приемниках, и вычитают получившую сумму из утроенного числа миллилитров 0,01 н. щелочи, пошедшей на титрование контрольной пробы. Полученную разность умножают на 140 и на K — поправочный коэффициент 0,01 н. щелочи, установленной по 0,01 н. серной кислоте (1 мл 0,01 н. щелочи соответствует 140 γ азота); из полученной величины вычитают количество азота, найденное при контролльном определении в 1 мл крепкой серной кислоты. В результате получают количество азота в во взятой пробе, которое дальше перечисляется на 1 л.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В ИЗВЕСТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для определения азота в известных азотсодержащих веществах были взяты асиарагин, аланин, лейцин, гликоколь, бензамид, которые вносились в количестве от 58 до 332 γ на определение. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5
Определение азота в известных органических веществах

Вещество	Количество азота на определение,	Найдено в % от внесенного количества			Число определений
		минимальное	максимальное	среднее	
Аспаргин	63,0	95,7	111,0	101,7	3
"	98,0	97,0	—	97,0	1
"	140,0	97,0	105,6	100,8	5
"	280,0	96,0	97,8	96,9	2
Аланин . .	100,0	98,1	100,9	99,5	2
" . .	325,0	102,0	—	102,0	1
" . .	327,0	98,5	—	98,5	1
" . .	332,0	98,8	100,9	100,6	6
Лейцин . .	58,2	108,9	108,9	108,9	3
" . .	194,0	98,3	101,3	100,0	3
Глиоколь	100,0	94,5	104,9	101,9	6
Бензамид .	100,0	102,1	102,1	102,1	3

Из данных табл. 5 можно заключить, что при содержании азота больше 100 γ в определении среднее отклонение от исходного содержания азота не превышало 3,1%. Максимальная ошибка определения, примерно, соответствует той величине ошибки, которая определяется техникой алкалиметрического титрования. Действительно, объем одной капли 0,01 л. раствора щелочи, спускаемой бюреткой, составляет 0,03 мл, что в пересчете на азот составляет 4,2 γ. При более низком содержании (60 γ) азота в определении процент ошибки повышается до 8,9.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Исследуемая природная вода для определения органического азота бралась в таком объеме, чтобы в пробе было, примерно, от 100 до 300 γ азота. Для этого предварительно определяется перманганатная окисляемость воды. Согласно осредненным данным, содержание органического азота в природных водах примерно в 10 раз меньше содержания органического углерода; в то же время, согласно литературным данным [1], содержание углерода в мг/л равно примерно величине перманганатной окисляемости в мг О/л (определяемой по Кубелю), поэтому для приблизительного установления содержания органического азота в исследуемой воде определяют ее окисляемость и, согласно указанным выше соотношениям, устанавливают тот объем воды, который необходимо взять для определения органического азота.

Прежде чем приступить к сжиганию органического вещества с серной кислотой, взятый объем природной воды необходимо упарить до небольшого объема. Упаривание ведут в специальному приборе, показанном на рис. 2, где предусмотрено предохранение испытуемой воды от попадания в нее аммиака из воздуха.

Круглодонная колба закрыта притертой пробкой, имеющей две впаянные, согнутые под прямым углом трубки, одна из которых доходит до дна колбы и паружным концом присоединяется к промывалке с серной кислотой; другая трубка оканчивается одним своим концом непосредственно под пробкой и вторым концом присоединяется к водоструйному

насосу через предохранительную промывалку. Исследуемая вода в количестве 200—500 мл наливается в колбу; к ней прибавляется 1 мл крепкой серной кислоты (пропаренное на содержание аммиака); упаривание ведут до объема 30—50 мл.

После охлаждения содержимое колбы осторожно переводят в кильдальевскую колбу, небольшими порциями безаммиачной воды смывают стеки упарительной колбы, прибавляют маленькую каплю очищенной ртути и 0,2 г прокаленного сернокислого калия. Кильдальевскую колбу с упаренной пробой воды укрепляют в наклонном положении над электрической плиткой с сеткой, обкладывают асбестом и продолжают упаривать до полного удаления воды. Затем надевают на горлычко кильдальевской колбы пробку-хомутник и продолжают нагревание на плитке без сетки до полного сгорания органического вещества, т. е. до полного просветления серной кислоты в колбе. Колбу с сожженным веществом присоединяют к прибору для отгонки аммиака, и дальнейшие операции проводят так, как указано выше.

Результаты определения органического азота в некоторых природных водах приведены в табл. 6; для всех проб делались параллельные определения как из одинаковых объемов, так и из разных объемов воды (опыты 1, 2 и 5).

Таблица 6
Определение органического азота в природных водах

Исследуемая вода	Объем воды, взятой на анализ, мл	Число опытов	Содержание азота, мг/л			Отклонение от среднего		Среднее содержание азота в определенных объемах
			минимальное	максимальное	среднее	мг/л	%	
1 Озеро Белое, 27/XI 1948 г., натуральная вода	100,0 50,0	2 2	0,658 0,640	0,670 0,696	0,664 0,668	±0,006 ±0,028	±0,9 ±4,2	66,4 33,4
2. Озеро Белое, 12/X 1949 г.								
а) Натуральная вода	100,0	2	1,104	1,31	1,207	±0,103	±8,5	120,7
б) Та же вода после 60 дней хранения	100,0 20,0	2 2	1,174 1,110	1,176 1,180	1,175 1,145	±0,001 ±0,035	±0,3 ±3,0	117,5 22,9
3 Озеро Святое, 22/III 1948 г., натуральная вода	100,0	2	4,42	5,09	5,00	±0,085	±1,7	500,0
4 Озеро Святое, 8/X 1949 г.								
а) Натуральная вода	100,0	2	1,23	1,50	1,365	±0,135	±9,0	136,5
б) Та же вода после 50 дней хранения	25,0	2	1,28	1,39	1,335	±0,055	±4,1	33,0
5 Торфянной карьер, X 1949 г.								
а) Натуральная вода	100,0	2	4,82	5,48	5,15	±0,33	±6,4	515,0
б) Та же вода после 60 дней хранения	100,0 10,0	2 2	4,57 4,88	4,70 5,16	4,63 5,02	±0,065 ±0,14	±1,2 ±2,7	463,0 50,0

Из таблицы видно, что при параллельных определениях азота в одинаковых объемах воды отклонение от средней величины колебалось от

$\pm 0,001$ до $\pm 0,33$ мг/л, или от $\pm 0,3$ до $\pm 9\%$; средняя величина отклонения в исследованных восьми пробах воды составляла $\pm 3,9\%$. При параллельных определениях из разных объемов воды отклонение от средних величин колебалось от $\pm 0,002$ до $\pm 0,20$ мг/л, или от $\pm 0,3$ до $\pm 4\%$. Установленное в отдельных случаях значительное расхождение при

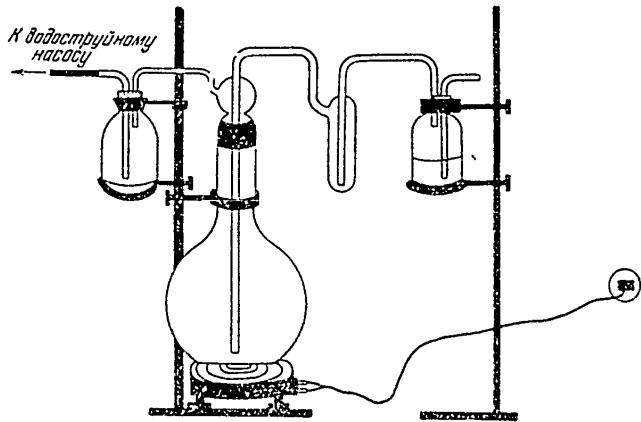


Рис. 2. Прибор для упаривания

параллельных определениях, очевидно, обусловлено наличием в таких водах органических веществ во взвешенном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Для определения органического азота в природных водах был применен микрометод сожжения с серной кислотой (по Кильдалю); отгонка аммиака производилась в соответствующем приборе; в технику определения были внесены видоизменения, имевшие целью предохранение от загрязнения аммиаком из воздуха.

2. Контрольное определение органического азота в известных органических веществах, вносимых в количестве от 63 до 332 γ азота на определение, дало среднее отклонение по отношению к исходному количеству азота от $\pm 0,0$ до $\pm 3,1\%$; при меньшем содержании азота в определяемом объеме величина отклонения возрастает.

3. Проверена практическая возможность определения органического азота в природных водах, содержащих от 33,0 до 515,0 γ азота в определяемом объеме. При таком содержании азота отклонение от средних величин при параллельных определениях в нефильтрованных водах, содержащих органическое вещество как в растворенной форме, так и во взвешенном состоянии, в среднем составляло $\pm 3,9\%$; максимальное отклонение достигло $\pm 9\%$.

В заключение автор приносит благодарность профессору Б. А. Скокинцеву за ценные указания по работе.

Лаборатория
Лечебно-санитарного управления Кремля
Москва

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Скенинцев. Методы определения органического вещества в природных водах. Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 1949, 9, 81—86.
2. А. Р. Кизель. Практическое руководство по биохимии растений. М.—Д., 1934, стр. 122—125.
3. Дж. Нидерль и В. Нидерль. Микрометоды количественного органического анализа. М., 1949, стр. 65—72.
4. Н. М. Кольтраф. Объемный анализ, т. II. Д., Госхимтехиздат, 1932, стр. 124.
5. Н. М. Кольтраф и Е. Б. Сенделл. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1948, стр. 472.
6. Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды. М., 1940, стр. 98.

И
р
и
с
м
и
м
о
в
о
п
и
к
в
и
п
и
я
а
о
в
к
а
ч
в
и
м
в
к

в
с

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Л. Н. КРЫЛОВА

МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА ПРЕСНЫХ ВОД

Определение органического углерода в воде имеет большое значение при изучении водного органического вещества, а также и при оценке разнообразных косвенных методов определения последнего. Малое содержание в природных водах органического вещества при значительном содержании растворенных солей исключает возможность применения методов сухого сожжения для определения углерода.

Из микрометодов мокрого сожжения наиболее совершенным в настоящее время надо считать метод, описанный Крограм и Кейсом [1]. Этот метод отличается большой точностью и возможностью анализировать малые объемы воды. При помощи данного метода определяли углерод органического вещества океанской воды. Для определения бралось 20 мл воды, и содержание органического углерода в данном объеме составляло около 50 μ . Микрометод мокрого сожжения для морской воды впервые применил у нас В. Г. Дацко [2]. Данный метод может быть использован и для определения углерода органического вещества в пресных водах, которые содержат органическое вещество различного происхождения в самых различных количествах.

Ход анализа по указанному методу при определении углерода в пресных водах описан Б. А. Скопинцевым [3, 4]. Автор упростил метод и повысил его точность, применив более слабые титрованные растворы $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HCl . Наиболее важным изменением, внесенным в метод, является применение колбы новой формы, более простой и удобной, а также двух поглотителей. Основной реактив — хромовая смесь — был оставлен без изменения. Для его приготовления на 100 мл серной кислоты в разведении 1:1 прибавлялось 6 г плава, полученного сплавлением 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4 г Ag_2CrO_4 и 1 г CrO_3 . При проверке метода на оксалате натрия автором были получены удовлетворительные результаты (98% теоретического количества). Для увеличения объема сухого остатка от выпаривания пресных вод вносились 300 мг прокаленного K_2SO_4 , что в дальнейшем облегчало снятие остатка с чашки.

Малочисленность опубликованных результатов [5—8] по проверке метода Крода и Кейса [1] на известных органических веществах не дает возможности оценить полноту сожжения их и установить предельные количества углерода, которые при этом возможно определить.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки метода в модификации Б. А. Скопинцева [3, 4] нами проведена проверка метода на различных по строению и составу органических веществах. В процессе работы в аппаратуру были внесены некоторые

рые изменения и дополнения, а также выяснена необходимость изменения в составе смеси для сожжения.

Применявшаяся нами колба для сожжения была значительно меньших размеров (емкостью 25 мл). Для поглощения окислов азота, влияние которых при анализе пресных вод, содержащих нитраты, может быть значительным, к концу сожигательной трубки был присоединен поглотитель с серной кислотой. Результаты сожжения углеводов, щавелевой и винной кислот показали, что эти вещества горят полностью. Аминокислоты, гликоколь и аланин горели на 62—67% (табл. 1).

Таблица 1

Определение углерода в известных органических веществах по микросернохромовому методу

Вещество	Количество С на определение, %	Найдено в % от внесенного вещества			Число определений
		минимальное	максимальное	среднее	
Винная кислота	100	97	104	99	3
Оксалат натрия	100	96	98	97	3
Глюкоза	100	96	103	98	5
Арабинова	100	—	—	100	1
Аспарагин нейтрализованный	100	—	—	85	1
Аланин	100	—	—	62	1
Аланин нейтрализованный	80	67	69	68	2
То же	40	90	93	91	2
Гликоколь	80	67	72	69	2
Гликоколь нейтрализованный	100	91	103	92	3

Отклонение результатов опыта от истинного количества на 2—3% в сторону уменьшения можно объяснить потерей вещества при переносе сухого остатка из чашки в бюксы и затем в колбу.

Полученные данные в опытах с аминокислотами зависели от нескольких причин: а) от потери вещества при выпаривании раствора, б) от не полного сгорания из-за недостаточной концентрации окислителей и катализатора и в) из-за неполного улавливания углекислоты. Это удалось установить при проведении специальных опытов, в которых выяснилось влияние каждого фактора отдельно. Для избежания потери аминокислот при выпаривании они переводились в нелетучие соли при помощи прибавления к растворам аминокислот эквивалентных количеств соды. В сухом остатке после выпаривания не было обнаружено следов карбоната. Опыты сожжения нейтрализованных аминокислот дали более высокие результаты определения, но все же не удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к методу. Нейтрализованные аминокислоты горели на 68—92% (табл. 1).

Применение чистого кислорода при проведении сожжения не улучшило результатов опыта и не оказalo заметного влияния на скорость сгорания аминокислот.

Удовлетворительные результаты дали опыты с применением хромовой смеси с осадком, который обычно образуется в колбе, где хранится хромовая смесь. Этот осадок, состоящий из солей серебра и церия и растворяющийся при температуре сожжения, повышает концентрацию окислителя и катализаторов в сожигательной смеси.

Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод 65

Опытным путем найдено, что при комнатной температуре прозрачная смесь Крода содержит около 20% всего серебра, взятого для ее приготовления (около 9 мг Ag_2SO_4 в 3 мл). Большое количество серебра, находящегося в осадке, обусловливает далеко не полное использование серебряного реактива, а остающееся в растворе количество серебра, как показали опыты, недостаточно при сожжении некоторых органических веществ. Применение хромовой смеси с осадком позволяет рационально использовать все серебро; однако внесение в колбу такой хромовой смеси (с осадком) затруднительно, и поэтому следовало увеличить концентрацию катализаторов, внося их в колбу в виде сухих препаратов.

Для выяснения оптимального количества серебра в сожигательной смеси были поставлены опыты с различными известными веществами. Серебро вносилось дополнительно в реакционную смесь в виде прокаленного сухого Ag_2SO_4 .

Результаты опытов (табл. 2) дают основание считать, что 30 мг Ag_2SO_4 — достаточное количество при сожжении органических веществ с различной способностью к окислению и вносимых в количестве 100 μC на определение.

Таблица 2

Результаты опытов сожжения нейтрализованных аминокислот с различными количествами катализаторов

Вещество	Количество С на определение, μ	Количество Ag_2SO_4 , мг	Найдено в % от внесенного вещества			Число определений
			минимальное	максимальное	среднее	
Гликоколь	100	0	91	103	92	3
	»	50	15	—	100	1
Аланин	100	30	98	99	99	2
	»	80	0	67	69	2
»	40	0	90	93	91	2
	»	40	15	93	102	3
»	100	10	86	88	88	3
	»	100	20	—	97	1
»	80	30	100	100	100	2
	»	80	40	—	102	1
Аспарагин	100	0	—	—	85	1
	»	100	10	97	102	4

Внесение сухих катализаторов и применение хромовой смеси без осадка позволило несколько изменить ее состав. Во всех последующих опытах применялась хромовая смесь, для приготовления которой использовался плав, содержащий в четыре раза меньше Ag_2CrO_4 , чем плав Крода. На каждые 100 мл серной кислоты разведения 1:1 прибавлялось 6 г плава, полученного из 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 г Ag_2CrO_4 и 1 г CrO_3 . Для повышения концентрации катализаторов к сожигательной смеси добавлялись сухие 30 мг Ag_2SO_4 и 10 мг CeO_2 .

Была проверена также полнота поглощения образующейся при сожжении углекислоты. Выяснило, что при применении двух поглотителей, содержащих по 1,5 мл 0,05 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в отдельных случаях могут быть получены заниженные данные вследствие неполного поглощения углекислоты. Это наблюдается при сожжении проб, содержащих органическое

вещество в количестве 100 γ С и больше. Ошибка может достигать 2,5%. Во время сожжения и по его окончании при вытеснении из прибора углекислоты необходимо поддерживать постоянную скорость пропускания кислорода (воздуха), равную 6—7 мл/мин. Более быстрый ток кислорода (воздуха) может привести к неполному поглощению CO₂.

Все реактивы, применяемые для определения органического углерода, должны быть чистыми и не содержать органических примесей. Для очистки кислорода и воздуха от органических примесей необходимо их предварительно прожигать в кварцевой трубке, заполненной окисью меди (или с помещенной в нее платиновой спиралью). Перед началом опытов проводится холостое сожжение хромовой смеси, и полученный результат учитывается при дальнейших расчетах. В опытах Крока поправка на холостое сожжение хромовой смеси соответствовала 3,6 γ С на 1 мл хромовой смеси, т. е. 10,8 γ углерода на применяемый объем смеси.

В наших опытах поправка соответствовала 7,2 γ С на все реактивы, применяемые для одного сожжения.

Вполне надежные данные при испытании метода с введением всех изменений и дополнений, полученные при сожжении разных органических веществ в количестве от 50 до 100 γ С, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Определение углерода в известных органических соединениях с применением смеси нового состава и внесением сухих катализаторов

Вещество	Коли- чество С на опре- деление, γ	Найдено в % от внесенного вещества			Число опреде- лений
		мини- мальное	макси- мальное	среднее	
Винная кислота	100	96	101	98	2
Оксалат натрия	100	—	—	97	1
Глюкоза	100	—	—	98	1
Арабиноза	100	—	—	98	1
Аспаргин нейтрализованный . . .	100	97	102	99	4
Аланин нейтрализованный . . .	100	—	—	97	1
Гликоколь нейтрализованный . . .	100	98	99	99	2
Таниновая кислота	100	—	—	97	1
Смесь аланин, глюкоза, глико- коль, оксалат натрия	100	96	97	97	2

Удовлетворительные результаты получены и при сожжении известных веществ в количестве от 30 до 50 γ С. При этих опытах отпадает надобность в третьем поглотителе, который всегда ставился при сожжении органических веществ в количестве свыше 50 γ С. В опытах, проведенных на некоторых веществах в количестве до 200 γ С, очевидна необходимость третьего поглотителя. При сожжении трудносгораемых веществ в количестве, превышающем 100 γ С, следует увеличивать и количество Ag₂SO₄, добавляемого в сожигательную смесь.

Данные опытов по определению органического углерода в пресных водах приводятся в табл. 4.

В исследованных пробах содержание органического углерода составляло от 4,0 до 10,4 мг/л. Для определения С брались пробы по 5—10 мл, и содержание С в них колебалось от 40 до 80 γ. Результаты отдельных определений мало разнятся между собой и отличаются от среднего значения не более чем на 4%.

Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод 67

Таблица 4
Определение органического углерода в фильтрованных водах *

Водоем	Дата взятия пробы	Органический углерод, мг/л			Отклонение от среднего	
		1	2	среднее	мг/л	%
	1950 г.					
р. Москва у г. Звенигорода . . .	21/VIII	10,3	10,5	10,4	0,1	0,9
р. Пехра у пос. Красная Пахра . .	29/VIII	7,2	7,8	7,5	0,8	4,0
р. Десна у с. Десна	29/VIII	8,8	9,3	9,0	0,3	3,3
р. Истра у г. Истра	7/IX	4,8	4,7	4,7	—	—
р. Банька у с. Иово-Никольское . .	7/IX	4,0	4,0	4,0	—	—
Канал им. Москвы	9/VIII	10,1	10,5	10,3	0,2	2,0

ВЫВОДЫ

1. Проверен микрометод Крога и Кейса для определения органического углерода воды в модификации Б. А. Скопинцева на органических веществах различного состава и строения. Установлено, что некоторые аминокислоты не сгорают полностью при применении реактивов, рекомендованных авторами.

2. В целях повышения окислительной способности смеси для сожжения и рационального использования реактивов изменен ее состав и предложено дополнительно вносить Ag_2SO_4 в количестве 30 мг на определение.

3. При применении смеси нового состава на различных известных органических соединениях в количестве от 30 до 200 μC на определение получены результаты, отклоняющиеся от теоретических в пределах $\pm 3\%$.

4. Приведены результаты определения углерода в пресных водах, содержащих органическое вещество в количестве от 4 до 10,4 мг С в 1 л. Результаты определений отклоняются от среднего значения не более чем на $\pm 4\%$.

В заключение автор выражает глубокую благодарность руководителю работы проф. Б. А. Скопинцеву за ценные указания.

Лаборатория
Лечебно-санитарного управления Кремля
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Krog h a. A. C e u s. Methods for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water. Biol. Bul., 1934, 67, № 1.
2. B. Г. Дацко. Органическое вещество в воде некоторых морей. Докл. АН СССР, 1939, 24, № 3.
3. Б. А. Скопинцев. К вопросу об определении органического углерода в пресных водах. Журн. анал. химии, 1949, 4, № 3, 192.
4. Б. А. Скопинцев. Методы определения органического вещества в природных водах. Труды Биогеох. лаб. АН СССР, 1949, 9, 77.
5. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., Изд. АН СССР, 1947, стр. 46.
6. Ф. Прегль. Количественный органический микроанализ. М.—Л., ГХТИ, 1934, стр. 49.
7. А. Фридрих. Практика количественного органического микроанализа. М.—Л., ГХИ, 1939, стр. 62.
8. E. Sauer и G. Bak. Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe im Wässern. Z. anal. Ch., 1938, 114, 182.

* Пробы воды фильтровались через стеклянный фильтр № 4, покрытый слоем сернокислого бария.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Е. А. НИКОЛАЕВА

**О БИХРОМАТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛИЕМОСТИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРЕСНЫХ ВОДАХ**

Из существующих методов определения органического вещества в природных водах в лабораторной практике чаще всего пользуются методом пермanganатной окисляемости. Как известно, этот метод не обеспечивает полного окисления различных органических соединений, степень окисления которых различна [1]. В последнее время при анализе органического вещества в почвах [2—4], а также в сточных и загрязненных водах [2, 5] и в водных организмах [6] стали ширококо применять более совершенный метод — метод бихроматной окисляемости и реже — метод иодатной окисляемости [1, 2]. Описаны также результаты определений бихроматной окисляемости и в природных водах, выполненных по методу, разработанному Косинской лимнологической станцией [6].

Как показали специальные исследования, проведенные на известных органических соединениях, метод иодатной окисляемости обеспечивает практически полное окисление всех изученных органических соединений, за исключением тех, которые не окисляются по Кельцдалю [1]. В то же время метод бихроматной окисляемости не обеспечивает 100%-ного окисления ряда органических соединений, среди них — аминокислот и белковых соединений [2, 6, 7, 8]. Большое практическое значение имеет оценка бихроматной окисляемости в применении к анализу различных вод, содержащих органические вещества разного происхождения. Вполне естественно, что в этом случае необходимо производить параллельные определения органического вещества разными методами*.

Учитывая все сказанное выше, автором было проведено детальное изучение тех случаев, где не достигалась полнота окисления органических соединений, и был разработан способ, обеспечивающий практически полное окисление этих соединений. Было изучено также влияние на данный метод хлоридов, обычно содержащихся в природных водах, и разработан микровариант бихроматного метода, позволяющий определять окисляемость в водах, содержащих малое количество органического вещества. Результаты этих исследований и служат темой настоящего сообщения.

**I. ИСПЫТАНИЕ МЕТОДА БИХРОМАТНОЙ ОКИСЛИЕМОСТИ НА ИЗВЕСТНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ**

Методы определения бихроматной окисляемости, применявшиеся в перечисленных выше работах, несколько различались между собой как по концентрации кислоты, входящей в состав смеси, так и по температуре и продолжительности сжигания.

* Подобная работа проводится нами в настоящее время.

О двухроматном методе определения окисляемости органических веществ 69

Мы применили метод Н. В. Тюрина [4]. Данный метод был детально изучен и проверен при почвенных исследованиях; полученные результаты были наилучшими из всех сравнивавшихся методов (процент окисления равен 93—97%).

Р е а к т и в ы

Сернохромовую смесь (приблизительно 0,4 н. раствор) готовили следующим образом. 20 г измельченного двухромовоокислого калия растворяли в 500 мл дистиллированной воды * в большой колбе. По растворению в колбу вливали 500 мл химически чистой H_2SO_4 ** (уд. в. 1,84). Таким образом, в отличие от исследований О. Е. Фатчихиной [7], готовившей сернохромовую смесь на конц. H_2SO_4 (уд. в. 1,84), в данных опытах для смеси отношение $H_2SO_4 : H_2O = 1 : 1$, в опытах Н. А. Комаровой [3] это отношение было равно 1 : 2.

Дифениламин в количестве 0,5 г растворяли в 100 мл конц. H_2SO_4 и вливали в 20 мл дистиллированной воды.

0,2 н. раствор соли Мора готовился растворением 80 г соли Мора (неподжелтевшие кристаллы) в 1 л дистиллированной воды, содержащей 20 мл конц. H_2SO_4 . Титр раствора соли Мора определялся при помоши точного 0,2 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в присутствии дифениламина.

Точный 0,2 н. раствор двухромовоокислого калия приготавлялся растворением 9,8070 г $K_2Cr_2O_7$ х. ч. в 1 л дистиллированной воды.

Фосфорная кислота для опытов бралась х. ч. 85% ***.

М е т о д и к а о п р е д е л е н и я

В небольших фарфоровых чашках, покрытых внутри глазурью, выпаривали в специальном, предохраняющем от пыли шкафу при температуре 60—70° определенный объем исследуемого раствора (воды). Выпаренный остаток обрабатывали непосредственно в фарфоровых чашках 10 мл 0,4 н. раствора сернохромовой смеси (для отмеривания смеси пользовались линейкой на 10 мл, причем время стекания ее, равное 1 мин., учитывалось секундомером). В качестве катализатора прибавляли 100 мг серноокислого серебра.

Смесь осторожно перемешивали, после чего содержимое чашек переносили в конические колбы емкостью 100 мл ****. Затем колбочки помещали на нагретую до 180—200° песчаную баню, где нагревали их до кипения; продолжительность кипения была равна 10 мин., позднее время кипения было уменьшено до 5 мин. *****. Для предотвращения упаривания жидкости горло колб закрывали колпачками-холодильничками *****

* Дистиллированная вода, употребляемая для приготовления реактивов и в опытах, подвергалась вторичной перегонке с $KMnO_4$ и H_2SO_4 в дистилляционном аппарате со стеклянными шлифами.

** Предварительно кислота кипятилась под тягой для окисления возможной примеси органических соединений.

*** Можно пользоваться также и 60%-ной фосфорной кислотой.

**** Те капли сернохромовой смеси, которые оставались на стенах чашки, смывались дистиллированной водой в колбу, в которой в дальнейшем и производилось отитровывание остаточного количества сернохромовой смеси.

***** При этом, как будет показано далее, удавалось получить более хорошую сходимость параллельных определений.

***** Необходимо отметить, что колпачки-холодильнички и конические колбы, в которых производились опыты, тщательно обрабатывали хромником, споласкивали дистиллированной водой и сушили в специальном шкафу. Хранение их производили под стеклянным колпаком, защищающим от внешнего загрязнения.

(рис. 1). Одновременно ставили контрольный опыт с одной сернохромовой смесью, проделывая с ней те же операции, что и с испытуемым раствором.

После кипячения на бане колбы охлаждали в течение 20—30 мин., после чего излишнюю часть колпачков-холодильчиков обмывали небольшими порциями дистиллированной воды, содержимое колб разбавляли дистиллированной водой в отношении 1 : 5 и переносили в большие конические колбы (емкостью 400—500 мл), содержащие 100—150 мл дистиллированной воды.

Титрование остаточной сернохромовой смеси производилось 0,2 н. раствором соли Мора *, индикатором служил дифениламин (7 капель = 1,8 мл); в конце титрования раствор соли Мора прибавлялся по каплям. Чтобы сделать переход окраски индикатора очень резким, в колбы добавляли 2,0 мл фосфорной кислоты, устрашающей влияние ионов окисного железа [3].

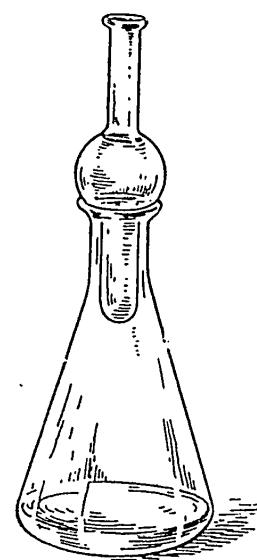


Рис. 1. Прибор для кипячения сернохромовой смеси

Разность между израсходованными количествами соли Мора, пошедшей на титрование контрольного раствора сернохромовой смеси, и остаточного количества ее в опытах с испытуемым веществом дает количество сернохромовой смеси, пошедшей на окисление органического вещества. Умножая эту величину на поправочный коэффициент 0,2 н. раствора соли Мора и на 1,6 (1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 1,6 мг O_2), получаем величину бихроматной окисляемости в мг O_2 в определяемом объеме.

Результаты определения

В табл. 1 приведены данные, полученные при работе с известными органическими веществами.

Из приведенных в таблице данных видим, что практически полностью окислялись при бихроматном методе глюкоза, вишняная кислота, щавелево-кислый цетрий, пейтрапализованный гликоколь, аланин ** и аспарагиновая кислота. В то же время полученные результаты были получены для всех приведенных выше органических кислот в том случае, когда выпаривание производилось без предварительной пейтрапализации их. На примере щавелевой кислоты было установлено, что при выпаривании ее раствора имело место частичное улетучивание; в этом случае производилось определение перманганометрическим способом исходного раствора и того же раствора после упаривания. Результаты приведены в табл. 2.

Естественно было предположить, что и при работе с аминокислотами наблюдается частичное их улетучивание при выпаривании ***.

* Раствор соли Мора отмеривали микробюреткой с делениями, равными 0,02 мл.

** По результатам определения Л. П. Крыловой [9] препарат аланина фактически содержал 98% углерода.

*** То же было найдено Л. П. Крыловой при определении углерода в аналогичных препаратах аминокислот.

О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ 71

Таблица 1

Окисление органических соединений по бихроматному методу

Органическое вещество	Число определений	Количество органического вещества в определении, мг		Результаты определений, % от теоретической величины		
		минимум	максимум	среднее	минимальное	максимальное
Глюкоза	14	7,49	22,47	98,3	96,5	101,0
Щавелевая кислота	7	10,0	40,0	89,8	84,0	95,2
Щавеленокислый натрий . . .	4	20,0	20,0	99,2	98,2	101,2
Винная кислота	9	7,5	30,0	100,6	98,0	101,8
Гликоиль	6	5,0	10,0	79,5	62,5	93,0
Гликоиль + Na ₂ CO ₃	5	5,0	10,0	99,5	96,5	100,9
Аланин	2	10,0	10,0	91,4	90,3	92,5
Аланин + Na ₂ CO ₃	4	10,0	10,0	94,5	94,0	95,0
Аспартатовая кислота	2	10,0	10,0	94,8	91,8	97,9
Аспарагиновая кислота + + Na ₂ CO ₃	2	10,0	10,0	98,8	98,8	98,8

Таблица 2

Влияние выпаривания растворов щавелевой кислоты на точность определения ее с иерманганатом калия (количество — 4 мг)

Количество щавелевой кислоты, % от теоретического	Примечание
100,9	
100,9	
100,9	{ Без выпаривания
92,0	
87,8	{ После выпаривания
92,0	

Определения нейтрализованных химически чистой содой * растворов аминокислот дали, как это видно из табл. 1, практическое окисление.

Таким образом, полученный другими авторами низкий процент окисления аминокислот [2, 8], очевидно, в известном отклонении обусловлен частичным улетучиванием их при выпаривании и вполне естественно, что эта потеря будет тем больше, чем больше исходный объем раствора.

Результаты бихроматной окисляемости, полученные для безазотистых соединений, согласуются с данными предыдущих исследователей [2, 7, 8]. Необходимо отметить, что во всех случаях параллельные определения не отклонялись от средней величины больше, чем на $\pm 3\%$.

* Опыт, поставленный на растворе химически чистой соды, не дал отклонения от контроля.

II. РАСКИСЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДОВ И ЕГО УСТРАНЕНИЕ

Как известно, при наличии хлоридов в воде результаты определения окисляемости (по всем методам) бывают преувеличены. Н. А. Комарова [3] показала, что при бихроматной окисляемости хлориды в количестве 80 мг в определяемом объеме увеличивают расход кислорода на 0,8 мг. Для устранения влияния хлоридов И. Н. Антипова-Каратасев [10] рекомендует производить обработку сернокислым серебром. Ввиду того, что применявшаяся нами сернохромовая смесь была в два раза крепче смеси, применяемой Н. А. Комаровой [3], а природные воды передко содержат значительные количества хлоридов, было решено проверить их раскисляющее влияние и найти пути к устранению этого действия при работе с данной смесью. Первые определения производили на дистиллированной воде, не содержащей органических соединений. Навеску химически чистого прокаленного NaCl растворяли в 5—10 мл дистиллированной воды в фарфоровой чашке. Туда же вносили сернокислое серебро в количестве, немного превышающем необходимое для осаждения хлоридов, и, кроме того, еще 100 мг Ag_2SO_4 , применяемых в качестве катализатора. Осаждение производили в темноте в течение 1 часа при периодическом помешивании стеклянной палочкой. После этого смесь выпаривали досуха и добавляли 10 мл сернохромовой смеси. Все остальные операции производили так же, как это указано выше.

Из табл. 3, в которой сведены результаты соответствующих опытов, следует, что эти результаты значительно отличаются от данных Н. А. Комаровой [3]. Оказалось, что при наличии 100 мг хлор-иона в определяемом объеме без добавления Ag_2SO_4 , в наших опытах наблюдалось полное раскисление сернохромовой смеси.

Таблица 3
Устранение раскисляющего действия хлоридов при помощи Ag_2SO_4 в отсутствие органических соединений

Количе- ство хлор-иона в опре- деляемом объеме, мг	Число опре- делений	Определение, %			Примечание
		среднее	мини- мальное	макси- мальное	
100,0	3	Мгновенное раскисление сернохромовой смеси			Ag_2SO_4 не добавляли
100,0	4	87,8	85,3	90,3	С добавлением Ag_2SO_4
75,0	3	94,0	91,5	96,8	То же
50,0	5	94,0	90,1	98,0	"
25,0	5	97,3	95,1	99,0	"

Введение Ag_2SO_4 полностью устранило ошибку при наличии хлоридов не более 25 мг хлор-иона в определении. Таким образом, очевидно, раскисляющая роль хлоридов проявляется значительно сильнее при работе с более крепкой сернохромовой смесью *.

Отдельно были поставлены опыты для выяснения влияния Ag_2SO_4 на раскисление самой сернохромовой смеси в отсутствие органических

* Как будет показано ниже, при уменьшении времени кипячения с сернохромовой смесью до 5 мин. правильное определение окисляемости было возможно и при большем содержании хлоридов.

О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ 73

соединений; раскисляющего действия практически не было установлено и при введении 540 мг Ag_2SO_4 (табл. 4), что соответствует 121,8 мг Cl.

Таблица 4

Влияние Ag_2SO_4 на раскисление сернохромовой смеси в отсутствие органических веществ

Количество сернохромовой смеси, мл	Количество Ag_2SO_4 , мг	Количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование, мл
10,0	0,0	20,56
10,0	0,0	20,36
10,0	100,0	20,56
10,0	540,0	20,26

Далее были поставлены опыты на растворах известных органических соединений с добавлением хлоридов; при этом время кипячения было уменьшено до 5 мин. В этом случае раскисляющее действие хлоридов было значительно меньше, а окисление органических соединений про текало полностью. Полученные результаты сведены в табл. 5.

Таблица 5

Устранение раскисляющего действия хлоридов при помонии Ag_2SO_4 на растворах органических соединений

Органическое вещество	Число определений	Количество органического вещества в определении, мг	Количество хлор-иона в определении, мг	Результаты определений, % от теоретической величины		
				среднее	минимальное	максимальное
Винная кислота	3	15,0	0,0	98,5	97,5	99,0
То же	3	15,0	25,0	101,7	100,9	102,5
"	3	15,0	50,0	101,6	101,2	102,1
Аланин + Na_2CO_3	2	10,0	0,0	94,2	94,2	94,2
То же	2	10,0	25,0	94,0	94,0	94,0
"	2	10,0	50,0	95,8	95,8	95,8
Аспарагиновая кислота + + Na_2CO_3	2	10,0	0,0	98,8	98,8	98,8
То же	2	10,0	50,0	101,9	101,9	101,9
Гликоколь + Na_2CO_3	2	10,0	0,0	100,9	100,9	100,9
То же	2	10,0	50,0	104,0	104,0	104,0

Из данных, помещенных в табл. 5, видно, что правильное определение бихроматной окисляемости органических веществ возможно при наличии хлоридов, не превышающих 50 мг в определении; такой эффект был достигнут при предварительной обработке раствора Ag_2SO_4 , вносимом в рассчитанном количестве + 100 мг избытка; длительность кипячения на песчаной бане (температура 180—200°) — точно 5 мин.

III. МИКРОВАРИАНТ МЕТОДА БИХРОМАТНОЙ ОКИСЛЕМОСТИ

В описанных выше опытах по определению бихроматной окисляемости известных органических соединений минимальное количество кислорода, идущее на окисление в исследуемых пробах, составляло около 3,2 мг, что

(по расчету) соответствует 3 мг глюкозы. В то же время природные воды нередко характеризуются весьма малым содержанием органических веществ — от 2 мг и менее (например, артезианские воды); в этом случае было бы необходимо упаривать большие объемы исследуемой воды.

Поэтому следовало разработать вариант метода, позволяющий определять органическое вещество при содержании в определяемом объеме в количестве, равном или меньшем 1 мг. Для этого были поставлены опыты на известных органических веществах (азотистых и безазотистых), а также и на природных водах с малым содержанием органических веществ (в пересчете на глюкозу 0,5 мг на определение), что соответствует окисляемости 0,53 мг O_2 . При разработке микроварианта метода конические колбочки с колпачками-холодильничками были заменены обычновенными пробирками с теми же колпачками. Принцип метода и основные детали его были сохранены.

Объем сернохромовой смеси

Известно, что окисление органических веществ должно протекать при избытке сернохромовой смеси. Устойчивые результаты наблюдаются тогда, когда концентрация CrO_3 к концу окисления не ниже 0,2 н. [7], иначе говоря, когда количество раствора соли Мора, пошедшее на обратное титрование, будет составлять не меньше половины израсходованного на титрование контрольного раствора.

Вместо 10 мл, применяемых в обычном методе, для микрометода было взято 2,0 мл 0,4 н. сернохромовой смеси. Такое количество смеси обеспечивало необходимый избыток ее в конце окисления; дальнейшее уменьшение объема смеси было нерационально, так как возрастала относительная ошибка при отмеривании очень малых объемов.

Ответственный момент при работе по микрометоду — это отмеривание сернохромовой смеси, так как даже лишняя доля капли этого раствора влечет за собой значительный процент ошибки. Опытным путем установлено, что для отмеривания сернохромовой смеси удобнее всего пользоваться пипеткой на 2,0 мл с делениями до конца; из пипетки сернохромовая смесь должна выливаться при открытом верхнем конце пипетки с обязательным соблюдением определенного промежутка времени от начала спуска и до конца, — в наших опытах время составляло 30 сек.*

Количество катализатора

Сернокислое серебро как катализатор применялось в количестве 40—50 мг на определение, вместо 100 мг, употребляемых в обычном методе. Такого количества (как подтвердилось опытами) вполне достаточно и при окислении трудноокисляющихся азотсодержащих органических веществ (например, аланина и др.).

Условия нагревания

Опыты ставились на растворах винной кислоты и аланина, количество которых в определении составляло 0,5 мг. При нагревании растворов

* Сернохромовая смесь почти полностью выливалась из пипетки за первые 5 сек. Оставшихся 25 сек. было достаточно для стекания сернохромовой смеси со стенок пипетки. Конец пипетки не прикасался к краю чашки.

О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ 75

на песчаной бане (температура 180—200°) не было получено хорошей сходимости параллельных определений, что, очевидно, было обусловлено неравномерным нагреванием пробирок в разных местах песчаной бани.

Поэтому песчаная баня спачала была заменена обычной водяной баней, причем время нагревания было увеличено, а пробирки погружались в воду. Однако, как это видно из табл. 6, даже 2-часовое нагревание в водяной бане не обеспечивало полноты окисления такого трудноокисляющегося азотсодержащего вещества, как аланин. В дальнейшем водяная баня была заменена солевой баней, приготовленной на насыщенном растворе азотнокислого натрия, температура кипения которой составляет 115—120° (рис. 2).

Результаты опытов приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что для легкоокисляющихся органических веществ, как, например, винной кислоты, вполне достаточно 30-минутного нагревания; полное же окисление аланина происходит лишь при часовом нагревании. Таким образом, для обеспечения полного окисления трудноокисляющихся органических веществ нагревание при 115—120° следует производить в течение 1 часа.

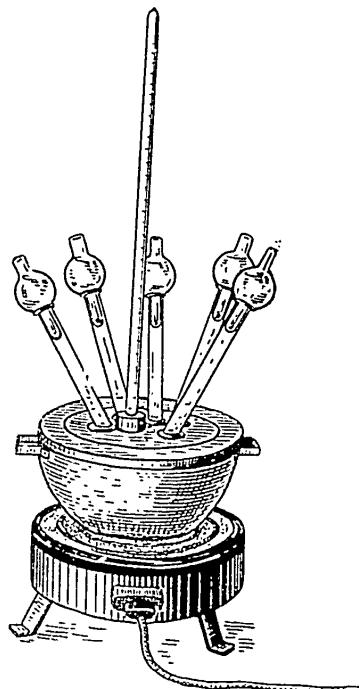


Рис. 2. Солевая баня для нагревания азотсодержащих веществ

Таблица 6

Окисление известных органических соединений
(микроварант бихроматного метода)

Органическое вещество	Число определений	Продолжительность нагревания, мин.	Расход кислорода, % к вычисленному			Примечание
			среднее	минимальное	максимальное	
Винная кислота . . .	2	60	99,5	99,5	99,5	
Аланин *	2	60	40,0	40,0	40,0	
»	2	120	76,8	76,8	76,8	
»	2	30	67,5	67,1	67,9	
»	2	45	76,2	76,2	76,2	
»	2	60	98,9	97,5	100,4	
Аланин **	10	60	98,1	92,4	103,9	
Винная кислота . . .	8	30	101,0	99,7	104,1	
То же	2	60	102,5	102,5	102,5	

* Растворы аминокислот, как всегда, нейтрализовали содой.

** В данном случае применялся 0,04 н. раствор соли Мора, а во всех остальных определениях — 0,1 н. раствор.

Концентрация раствора соли Мора

Важный фактор, влияющий на точность титрования, есть концентрация раствора соли Мора *. Обычно применяемый 0,2 н. раствор соли Мора обеспечивает резкий переход окраски в конце титрования, однако при соответственно малом в таком случае расходе соли Мора (равном или меньшем 0,6 мл) ошибка титрования составляет значительную величину.

При работе с 0,02 и 0,04 н. растворами соли Мора ошибку титрования удается снизить в 5—10 раз, но в этом случае не удается добиться резкого перехода окраски в конце титрования.

Наиболее подходящим оказался 0,1 н. раствор соли Мора, так как при работе с ним получалась необходимая четкость перехода окраски, и ошибка по сравнению с 0,2 н. раствором уменьшалась вдвое.

Количество фосфорной кислоты и индикатора

Количество фосфорной кислоты, употребляемой в микроварианте метода, равнялось, как и при работе по обычному методу, 2,0 мл **; количество же индикатора дифениламина было уменьшено до 3 капель (0,7 мл).

Результаты испытания микроварианта метода бихроматной окисляемости на известных органических веществах приведены в табл. 6.

В следующем разделе будут даны соответствующие результаты, полученные на природных водах.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИХРОМАТИНОЙ ОКИСЛЕМОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Чтобы оценить микровариант метода бихроматной окисляемости для определения органического вещества в природных водах, были произведены соответствующие параллельные определения в разных водах (взятых в разных объемах). Результаты определений приведены в табл. 7.

Таблица 7

Определение окисляемости природных вод и почвенных вытяжек бихроматным методом

Источник	Число определений	Выпариваемый объем		Окисляемость по обычному методу, мг О/л			Окисляемость по микрометоду, мг О/л			Величина отклонения от обычного метода	
		обычный метод	микрометод	среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное		
Оз. Белое . . .	2	50	20	29,1	28,6	29,6	28,5	27,4	29,6	-0,6	-2
Карьер у оз. Святое	2	50	10	108,0	106,9	109,1	113,5	112,8	114,3	+5,5	+5
Почвенная вытяжка . . .	3	50	10	128,0	128,0	128,0	126,5	125,9	127,0	-1,5	-1,1
Торфяная вытяжка . . .	3	50	10	53,8	53,0	54,7	51,9	51,9	51,9	-1,9	-3,5
Западная Двина	3	50	10	47,8	45,8	49,9	46,5	45,4	47,9	-1,3	-2,7

Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что отклонение от среднего в параллельных определениях по основному методу и по микроварианту равно $\pm 3\%$; отклонение в значениях окисляемости, полученных по микро-

* Раствор соли Мора отмеривался микробюреткой с делениями, равными 0,02 мл.

** Уменьшение объема фосфорной кислоты ухудшало результаты.

О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ 77

варианту метода по сравнению с основным методом, колеблется от $-1,1$ до $+5\%$ и в среднем равно $\pm 3,5\%$. Надо иметь в виду, что вычислена предельная ошибка титрования по основному методу в среднем $\pm 1\%$ и по микроварианту $\pm 3\%$.

Рассмотрение результатов титрования показывает, что если при обычном методе окисляемость в исследуемом объеме изученных вод составляла от 1,4 до 6,4 мг О/л и равнялась 3,9 мг О/л, то в микроварианте метода это значение соответственно было равно 0,46—1,26 мг О/л и в среднем составляло 0,86 мг О/л.

ВЫВОДЫ

1. Испытан метод бихроматной окисляемости на известных органических веществах, взятых в концентрации от 5 до 40 мг на определение, на окисление которых требовалось кислорода от 3,2 до 23,9 мг. Отклонение при параллельных определениях не превышало $\pm 3\%$. При окислении применяли катализатор, и органические кислоты предварительно нейтрализовали.

2. Изучено раскисляющее действие хлоридов на сернохромовую смесь и исследованы пути его устранения. Устранение раскисляющей роли хлоридов достигалось при помощи внесения Ag_2SO_4 (в небольшом избытке от теоретически вычисленного). При наличии Cl не более 50 мг в определении удается получить результаты с точностью 3—4%; при большем содержании хлоридов ошибка возрастает. Сернокислое серебро в количестве до 540 мг в отсутствие органических веществ практически не оказывает раскисляющего действия на сернохромовую смесь.

3. Разработан микроварант метода бихроматной окисляемости, позволяющий практически полностью окислять органическое вещество при его содержании, равном и меньшем 1 мг в определяемом объеме, что соответствует расходу кислорода $\leqslant 0,5$ мг. При параллельных определениях отклонение в среднем составляет около $\pm 3\%$.

4. Проведено параллельное определение бихроматной окисляемости органического вещества природных вод по основному методу и по микроварианту основного метода. Отклонение в значениях окисляемости, полученных по микроварианту, по сравнению с основным методом колеблется от $-1,1$ до $+5\%$.

В заключение автор выражает глубокую благодарность руководителю работы проф. Б. А. Скопинцеву за ценные указания.

Лаборатория
Лечебно-санитарного управления Кремля
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Скопинцев. Методы определения органического вещества в природных водах. Тр. Биогех. лаб. АН СССР, 1949, 9, 87—100.
- А. М. Дзядко. Истинная окисляемость сточных вод и методы ее определения. Водоснаб. и сан. техн., 1938, 8—9, 117.
- Н. А. Комарова. Применение объемного метода определения гумуса. Тр. Ленингр. отд. ВНИУ, 1933, 17, 29.
- И. В. Тюрин. Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты. Почвоведение, 1931, 5—6, 36.
- Е. С. Попова. Бихромат калия для определения окисляемости сточной жидкости. Труды Совещания по очистке сточных вод, 1930, 12, 143—145.

6. Г. Винберг, В. Ивлев, Т. Платова, Л. Россолимо. Методика определения органического вещества. Тр. лимнолог. ст. в Косино, 1934, 18, 25.
7. О. Е. Фатихина. Метод определения окисляемости воды хромовой смесью. Гидрохимические материалы, 1948, 15, 208.
8. Th. Felleberg. Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation. Bioch. Z., 1927, 188, 365.
9. Л. П. Крылова. Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод. Настоящий том, стр. 63.
10. И. И. Атипов-Каратасев. Применение перманганатного метода для определения окисляемости в водах и в почвенных вытяжках в присутствии хлоридов. Сообщ. Отд. почвов. ГИОА, 1928, № 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Ю. С. ШИДЛОВСКАЯ - ОВЧИНИКОВА

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ
С ЦЕЛЬЮ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКИСНОГО
И ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

В литературе встречаются неоднократные высказывания о недостаточной изученности форм железа в воде [1—4]. Препятствия на пути к аналитическому разделению закиси и окиси железа в воде: во-первых, неустойчивость состава вод, содержащих закись железа, и, во-вторых, отсутствие в практике гидрохимического анализа чувствительного прямого метода определения закисного железа.

Вопрос стабилизации закиси железа в природных водах не освещен зарубежными авторами в руководствах по химическому анализу вод [5—7].

Советские гидрохимики разрешают этот вопрос следующим образом. П. А. Кашинский [8] рекомендует насыщение раствора углекислым газом, что ближе всего подходит к природным условиям, но достаточно сложно при полевых работах. Г. Ю. Берещагин [9] предлагает определять железо в воде не позднее двух суток после взятия пробы. О. А. Алекин [10] рекомендует подкислять воду 1 мл 25%-ной H_2SO_4 на 0,5 л воды.

А. В. Евланова и Л. А. Штуковская [11] предлагают подкисление 1 мл HCl уд. в. 1,12 (на 100 мл воды). По методу автора настоящей работы, вошедшему в «Стандартные методы» Института им. Эрлимана [12] и ГОСТ 4011-48 [13], применяется подкисление воды, разбавленной соляной кислотой до pH, равного 4.

Рассмотрение существующих методов будет дано на основании приведенного ниже экспериментального материала.

При исследовании различных природных вод и разработке новых способов стабилизации в них закисного железа мы пользовались следующими методами анализа.

1. Цветность воды определялась по платино-кобальтовой шкале [12].
2. pH воды определялось по методу Джиллеспи [14].
3. Щелочность воды и окисляемость определялись по общепринятой стандартной методике [12].
4. Окисное железо определялось колориметрическим родановым методом с KCNS [12].
5. Общее железо определялось тем же методом, но с предварительным окислением воды персульфатом аммония [12]. Колориметрирование проводилось визуально в цилиндрах Генера или методом цветной шкалы.
6. Для определения больших количеств (>10 мг/л) закисного железа в растворах пользовались объемным методом определения — титрованием 0,01 н. раствором перманганата [15].

Для нахождения малых количеств закисного железа в природных и искусственно минерализованных водах был применен α — α' -дипиридил, который, насколько нам известно, еще не испытывался советскими гидрохимиками. Этот реактив ранее использовался советскими аналитиками при анализе минералов [16, 17], а также упоминается в работах зарубежных авторов [17, 18].

α — α' -дипиридил — специфический реагент на закисное железо и дает с закисным железом устойчивый, яркорозовый комплекс, интенсивность окраски которого пропорциональна содержанию закисного железа в интервале pH от 3,5 до 8,5, что делает его пригодным для анализа природных вод.

Устойчивость окраски ферродипиридила, равная 4—6 мес. (по литературным данным), дает возможность пользоваться шкалой стандартных растворов с реагентом α — α' -дипиридилом для работы в полевых условиях. Раствор α — α' -дипиридила готовился 0,5% по прописи В. А. Казариновой-Окининой [17].

Раствор соли Мора готовили согласно стандартным методам [12].

Рабочие стандартные растворы готовили, добавляя к требуемому объему раствора соли Мора дистиллированную воду, подкисленную ацетатным буферным раствором (5 мл буферного раствора на 100 мл дистиллированной воды). Колориметрирование производили визуально при помощи цветной шкалы. Для определения брали объем 10 мл, к испытуемой воде и стандартным растворам одновременно добавляли 0,1 мл 0,5%-ного раствора α — α' -дипиридила.

Сравнение окраски растворов производили на белом фоне через 30—40 мин. после добавления раствора α — α' -дипиридила.

В наших опытах предельно определяемыми количествами считаем 0,05 мг/л закисного железа.

При всех качественных определениях закисного и окисного железа для одного образца делались два, а иногда и большее количество определений. При этом, как правило, получались сходные результаты; поэтому во всех таблицах даются только средние значения из параллельных определений.

Закись железа представлена в природных водах главным образом раствором бикарбоната закиси железа, распад которого, как известно, протекает довольно быстро.

Подкисление растворов, применяемое аналитиками для того, чтобы удержать закись железа в растворе, препятствует гидролизу, т. е. образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который является одним из наиболее энергично окисляющихся соединений. При подкислении раствора закисное железо сохраняется в виде соли, которая окисляется труднее [19, 20, 21].

В наших опытах было применено осторожное подкисление ряда природных и искусственно минерализованных вод до различного значения pH, равного 6, 5, 4 и 3, с целью выяснения того, при какой степени кислотности произойдет удержание закиси железа в растворе.

В отдельной порции воды предварительно определялось то количество 0,1 н. HCl, которое необходимо добавить для получения раствора с нужным значением pH (путем сравнения с буферным раствором, имеющим определенное значение pH при добавлении в оба раствора соответствующего индикатора). Потом делался пересчет требуемого количества 0,1 н. HCl на имеющийся опытный объем воды; в случае больших объемов воды подкисление производилось 1,0 н. HCl.

Искусственно минерализованную, подкисленную воду готовили следующим образом. Ряд бутылей с притертymi пробками наполняли водой

Стабилизация закисного железа в природных водах

81

из Рублевского водопровода, подкисляли ее HCl до различных значений pH и во все бутыли вносили при перемешивании небольшое количество кристаллов сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Эта искусственно минерализованная вода хранилась в бутылях в течение 5, 10 и 15 суток при температуре 14—20°. Суждение о степени устойчивости закисного железа в растворе производилось на основании данных определения закисного железа обычным родановым методом (по разнице между значениями для окисного и суммарного железа). Для опытов брались 8 образцов воды. Результаты опытов после исследования этих образцов мало отличаются один от другого; для иллюстрации приводим результаты опытов с одним образцом воды (табл. 1). Из рассмотрения табл. 1 следует, что подкислением воды до значения pH, равного 5, только частично достигается удержание закисного железа в растворе (на 55—87%). Подкисление воды до pH, равного 4 и 3, удерживает закисное железо в растворе на 96—100%. Испытывались растворы, содержащие от 2 до 200 мг закисного железа на 1 л. Во всех образцах воды растворенный кислород находился в количестве 7,7—10,7 мг O_2/l . Окисляемость колебалась от 0,6 до 3,5 мг O_2/l , щелочность от 0,04 до 5,4 мг-экв/л.

Когда было установлено, что значение pH раствора равно 4,0, а минимальная кислотность, при которой происходит удержание закиси железа в растворе, равна 5,5 [22], мы стали выяснять влияние кислотности на присутствующие в природных водах осадки Fe(OH)_3 и частицы глины.

Техника постановки опытов была следующая. Гидрат окиси железа получали добавлением соли сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ к воде из Рублевского водопровода; в воде эта соль подвергалась гидролизу, и последующим окислением кислородом, растворенным в воде, гидрат окиси железа превращался в гидрат окиси железа Fe(OH)_3 .

Таблица 1

Влияние pH воды на удержание закисного железа в растворе

pH и началь- не опыта	Через 5 суток				Через 10 суток				Через 15 суток			
	pH	Fe		pH	Fe		pH	Fe		pH	Fe	
		общее	закисное		общее	закисное		общее	закисное		общее	закисное
		мг/л			мг/л			мг/л			мг/л	
7,75	7,75	1,0	0,0	7,75	0,87	0,0	7,75	1,0	0,0			
6,03	6,03	1,67	0,0	6,29	1,61	0,0	6,48	1,61	0,0			
5,15	5,15	1,80	1,56	5,51	1,73	1,40	5,89	1,67	0,92			
4,13	4,13	1,80	1,80	4,58	1,96	1,96	4,55	1,96	1,96			
3,02	3,02	0,89	0,92	3,02	0,87	0,87	3,02	0,95	0,95			

В ряде бутылей с водой, содержащих взвесь гидрата окиси железа, создавались различные значения pH, и по прошествии 5 суток определялось количество перешедшего в раствор железа. Количество железа, перешедшее в раствор, определялось в воде, предварительно профильтрованной через фильтры с синей лентой (отмытые от железа соляной кислотой разведения 1 : 1). Всего было поставлено 8 опытов; в табл. 2 приведены результаты четырех, наиболее типичных. Температура в течение опытов колебалась от 8 до 16°. Как видно из табл. 2, в течение пяти

суток в водах, содержащих осадок Fe(OH)_3 в количестве 1,7—42 мг/л окисного железа при pH раствора, равном 4, растворяется 0,3—6% (0,02—0,4 мг Fe^{+++}/l). При pH , равном 3, идет более заметное растворение железа на 7—23% (0,4—2,8 мг Fe^{+++}/l). При pH , равном 2,0, гидрат железа растворяется на 77—100% (1,6—33 мг Fe^{+++}/l).

Глинистая суспензия для опытов готовилась на дистиллированной воде концентрации 1 : 5 и 1 : 10, отстаивалась в течение 3 суток и сифонировалась с осадка в опытные склянки. В течение 5 суток бутыли изредка взбалтывались. Через 5 суток склянки с малой кислотностью (pH , равное 6, 5 и 4) оставались мутными. Для их осветления добавлялся 10%-ный раствор CaCl_2 в таком количестве, чтобы в склянках получился 0,1—1%-ный раствор. Оставленная стоять для осветления в течение ночи жидкость затем сифонировалась с осадка и использовалась для определения железа и pH . Проверка показала, что добавление раствора CaCl_2 не изменяет величины pH . Для сравнения исследовалась вода из склянки с той же суспензией, но в склянку была еще добавлена соляная кислота из расчета 2 мл конц. HCl на 100 мл суспензии, т. е. в той пропорции, которая применяется в общепринятом родановом методе, и количество извлекаемого в этом случае железа условно принималось за 100%. Во всех опытах ставился контроль на реактивы. Из пяти проведенных опытов в табл. 3 приводятся результаты двух наиболее характерных. Температура в течение опытов колебалась от 5 до 16°. Количество железа, переходящее в раствор при pH , равном 4 и 3, ничтожно. Извлечение железа начинается при pH , равном 2, и составляет 0,6—5,3 мг Fe^{+++}/l .

Таблица 2

Влияние кислотности воды на растворение гидрата окиси железа в течение 5 суток

Опытная вода	pH		Содержание Fe^{+++}		
	в начале опыта	в конце опыта	в нату-ральной воде	в про-фильтро-ванной воде	Fe^{+++} перешедшего в раствор
		мг/л		%	
Водопроводная рублевская вода со взвесью гидрата окиси железа 7-суточного возраста	7,7	7,6	1,74	0,02	1,0
	5,0	5,0	1,74	0,06	3,4
	4,1	4,5	1,74	0,1	5,6
	3,1	3,0	1,74	0,41	23
	2,0	2,0	1,60	1,7	100
Водопроводная рублевская вода со взвесью гидрата окиси железа 2-летнего возраста	8,0	8,0	2,0	0,02	1
	5,0	5,6	1,9	0,07	3
	4,0	4,3	1,9	0,11	6
	3,0	3,0	1,9	0,33	17
	2,0	1,8	1,9	1,74	91
Водопроводная рублевская вода со взвесью гидрата окиси железа 5-суточного возраста	7,3	7,5	18	< 0,02	0,1
	5,0	5,6	18	0,05	0,3
	4,0	4,2	18	0,10	0,5
	3,0	3,1	18	2,47	13,5
	1,9	1,9	18	17,7	97
Мытищинская вода, обогащенная смесью осадков из различных скважин	7,6	7,6	42	< 0,02	0,05
	5,0	5,6	42	0,05	0,1
	3,9	4,3	42	0,34	0,8
	3,0	3,0	42	2,85	6,8
	1,9	2,3	42	32,6	77

Стабилизация закисного железа в природных водах

33

Установленное отсутствие выщелачивания железа из глинистых суспензий при рН, равном 4,0, проверялось О. К. Соколовой [4] специально поставленными опытами, причем была подтверждена правильность выработанной нами методики [12].

Из рассмотрения результатов опытов по растворимости железа из осадков гидрата окиси железа и глинистых суспензий следует, что при рН, равном 4,0, практически устраивается воздействие раствора на взвеси, что очень важно для решения вопроса о формах железа в воде, так как безусловно необходимо различать, имеется ли железо в виде осадка или в растворе.

Несмотря на кажущуюся простоту, предложенный метод стабилизации закиси железа подкислением разбавленной HCl до рН, равного 4,0, за 10 лет после его стандартизации не получил широкого распространения вследствие ряда практических недостатков: 1) в полевых условиях сложно устанавливать нужное рН воды, так как небольшой избыток соляной кислоты резко сдвигает рН; 2) при наличии взвесей и при длительном хранении проб в стеклянной посуде величина рН сдвигается в щелочную сторону (см. табл. 1—3). Следовательно, недостаток метода — отсутствие буферности.

Таблица 3

Влияние кислотности воды на извлечение железа из глинистых суспензий в течение 5 суток

Опытная суспензия	рН		Содержание Fe...	
	в начале опыта	в конце опыта	мг/л	%
Красная моренная глина (1 : 5)	5,9	6,0	0,0	0
	5,0	6,0	0,0	0
	4,0	4,5	0,0	0
	3,0	3,5	0,0	0
	2,0	2,2	0,65	31
То же, с добавлением 2 мл конц. HCl на 100 мл суспензии	<1	<1	2,1	100
Черная юрская глина (1 : 10) . .	6,9	6,89	0,04	0,1
	4,8	5,5	0,03	0,1
	4,0	4,5	0,02	0
	3,0	3,68	0,08	0,2
	2,0	2,3	5,8	13,0
То же, с добавлением 2 мл конц. HCl на 100 мл суспензии	<1	<1	40,0	100
Контроль на реактивы	—	—	0,0	—

Предлагаемые методы стабилизации О. А. Алекина [10] (рН 2,0) и А. В. Евлановой и Л. А. Штуковской [11] (рН~1,5) создают значительную кислотность в растворе, что влечет за собой растворение осадков гидрата окиси и извлечение железа из глинистых суспензий. Последнее обстоятельство делает эти методы не подходящими даже для определения общего суммарного железа.

Недостатки существующих методов стабилизации закиси железа в растворе побудили нас продолжить работу в этом направлении.

6*

В качестве источника железа с целью приближения к природным условиям был приготовлен раствор бикарбоната засыпки железа растворением порошка восстановленного железа в воде, не содержащей растворенного кислорода [23], при постоянном пропускании углекислого газа. Углекислый газ получали из бомбы и промывали его пропусканием через дистиллированную воду. Раствор, насыщенный углекислым газом, при атмосферном давлении имеет рН, равное 4,0 [24], при котором Fe^{++} является устойчивым и поэтому неизначительными следами кислорода, которые как примесь имеются в CO_2 , можно пренебречь. Вся работа проводилась в атмосфере углекислого газа. Для этой цели был собран прибор (рис. 1), чтобы растворение железа и сифонирование раствора $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ производить без доступа кислорода воздуха. Растворение железа в воде, насыщенной углекислым газом, происходило в течение 1—3 суток, после

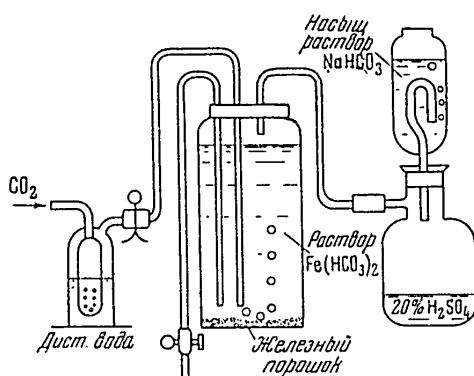


Рис. 1. Прибор для получения раствора бикарбоната железа и сифонирования его без доступа воздуха

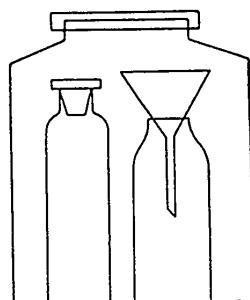


Рис. 2. Сосуд для хранения и фильтрования растворов бикарбоната железа в атмосфере CO_2

чего раствор отстаивался в течение ночи и на следующий день сифонировался и фильтровался через складчатый фильтр в атмосфере углекислоты.

Для различных манипуляций в атмосфере углекислоты и для хранения растворов бикарбоната была использована широкогорлая склянка, которую наполняли углекислым газом и прикрывали чашкой Петри, смазанной вазелином (рис. 2). Наблюдения подтвердили, что раствор бикарбоната засыпки железа неустойчив и следует тщательно соблюдать герметичность при его хранении.

Концентрация засыпки железа проверялась двумя способами: титрованием 0,01 н. раствором KMnO_4 и колориметрически с роданистым калием с предварительным окислением железа персульфатом аммония.

Для опытов по стабилизации железа был испробован ряд органических и неорганических соединений, препятствующих окислению засыпки железа. К ним относятся:

1) соли аммония, которые снижают концентрацию ионов гидроксила, так что в растворе не достигается произведение активностей гидратов засыпки железа [20; 25—27];

2) борная кислота, применяющаяся при электролизе для удержания в растворе засыпки железа [27]; H_3BO_3 применяется и при анализах для предупреждения окисления Fe^{++} кислородом воздуха [11];

3) спирт и глицерин, о которых упоминается, что они препятствуют окислению закиси железа кислородом воздуха [20, 28—30; 33—35];

4) ацетатный буферный раствор, дающий рН, равное 4,0, который мы решали применить с целью устранения основного недостатка нашего метода.

Необходимая концентрация реагентов для приготовления буферного раствора рассчитывалась по формуле

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{H}}}{C_{\text{c}}} \cdot K_{\text{c}},$$

где C_{H} и C_{c} — концентрации кислоты и соли и
 K_{c} — константа диссоциации уксусной кислоты.

При смешивании в равных объемах уксусной кислоты 5,5 н. и 1,0 н. раствора уксуснокислого натрия получается раствор, имеющий значение рН, равное 4,0.

Для проверочного определения рН буферной смеси применялся метод Джиллесни с индикатором бромфеноловым голубым [14].

Описание постановки опыта. Растворы веществ готовили на дистиллированной воде. Для опыта перегоняли спирт-ректификат и брали глицерин марки «динамитный» (ОСТ 533 НКПП, 1943). В склянки с притертymi пробками емкостью 150—200 мл разливали растворы по 100 мл и к ним доливали раствор бикарбоната железа.

В серии предварительных опытов наблюдения производились визуально по появлению муты. К растворам, которые испытывали в качестве стабилизаторов на закисное железо, добавляли раствор бикарбоната закиси железа из расчета 32 мг Fe⁺⁺/л. Температура в течение опыта была 22—23°.

В результате этих качественных испытаний необходимо отметить следующее. Этиловый спирт при концентрации 10 и 50% не удерживает закисное железо в растворе; помутнение наступает уже через 20 мин. Разведенный 10%-ный глицерин тоже не оказывает стабилизирующего влияния на закисное железо; мута появляется через 4 часа. В растворах аммонийных солей (1,0 н. хлористый аммоний, 1,0 н. и 4,0 н. сернокислый аммоний) помутнение наступает примерно через сутки; в 4,0 н. растворе хлористого аммония — через двое суток.

Через двое суток остаются прозрачными только насыщенный раствор борной кислоты и раствор ацетатного буфера, имеющего рН, равное 4,0.

Для следующей серии количественных опытов были взяты растворы веществ, оказавших стабилизирующее влияние на закисное железо при предварительных опытах. Раствор бикарбоната закиси железа добавляли теперь из расчета 39 мг Fe⁺⁺/л. Температура в течение опыта была 22°. Наблюдение за удержанием закисного железа в растворе производили количественно (табл. 4). В растворах № 1—5 определение Fe⁺⁺ сделано колориметрически родаповым методом (по разнице между величинами общего и окисного железа), в остальных растворах Fe⁺⁺ определено титрованием 0,01 н. раствором перманганата.

Как видно из табл. 4, в течение суток закисное железо удерживается в растворе 4,0 н. раствором хлористого аммония, насыщенным раствором борной кислоты и раствором ацетатного буфера с рН, равным 4,0. Степень удержания закиси железа в течение этого времени у всех трех растворов почти одинаковая — 96—98%. Дальнейшие наблюдения показали, что несколько меньше месяца закисное железо удерживается в растворе,

насыщенном раствором борной кислоты, и дольше месяца — ацетатным буфером.

Следовательно, лучшие результаты по стабилизации закисного железа дали насыщенный раствор борной кислоты и ацетатный буфер. Учитывая неудобства, связанные с применением насыщенных растворов, мы предпочли остановиться на ацетатном буфере.

Таблица 4

Влияние различных добавок в воде на удержание закисного железа в растворе (исходное содержание Fe^{++} 39 мг/л)

Раствор	pH	Через сутки обнаружено Fe^{++} , мг/л
Водопроводная рублевская вода	7,8	7,2
Дистиллированная вода	6,4	21,0
NH_4Cl 0,1 н	5,7	11,9
NH_4Cl 1,0 н	5,5	28,4
NH_4Cl 4,0 н	4,8	37,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 н	5,7	17,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,0 н	5,9	26,9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4,0 н	5,5	35,0
Борная кислота 0,1%	6,3	11,0
" " 1,0%	5,1	18,8
" " насыщен. ~ 5%	3,8	37,3
Ацетатный буфер 0,55 н	4,0	38,5
$\text{CH}_3\text{COOH} + 0,1$ н. CH_3COONa		

стую склянку, предназначенную для выемки проб на железо. Склянка в батометре опускалась на определенную глубину, там пробка вынималась, и бутыль заполнялась водой. Благодаря большему удельному весу, ацетатный буфер оставался на дне склянки. Заполненную бутыль закрывали пробкой и содержимое ее тщательно взбалтывали. Закисное железо определялось с $\alpha-\alpha'$ -дипиридинилом. Данные исследования природных вод помещены в табл. 5 (из восьми исследованных образцов помечены результаты четырех исследований).

Как видно из табл. 5, в неконсервированных природных водах через двое суток отмечалось выпадение бурого осадка, а в консервированных пробах (взятых параллельно) осадка не выпадало, и в них сохранилось закисное железо.

Добавление ацетатного буфера практически не отражалось на цветности воды, которая колебалась от 10 до 30°. На 100 мл воды для вод, обладающих щелочностью не более 6,5 мг-экв/л, достаточно добавлять 3—5 мл ацетатного буфера. В заключение из результатов этих опытов следует указать, что ацетатный буфер может быть применен для консервации закиси железа в природных прозрачных водах.

С целью выяснения возможности применения ацетатного буфера для стабилизации закисного железа в присутствии осадка Fe(OH)_3 были поставлены опыты по выявлению растворяющего влияния ацетатного буфера на Fe(OH)_3 .

Гидрат окиси железа был получен в условиях, близких к природным, добавлением раствора $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ к водопроводной рублевской воде. В результате гидролиза и окисления кислородом воздуха бикарбонат железа превращался в гидрат окиси железа.

Далее были проведены исследования различных природных вод с добавлением в них при взятии образцов буферного ацетатного раствора.

Предварительно на водопроводной рублевской воде с различной щелочностью 2,0—6,5 мг-экв/л было установлено, что достаточно добавить 3—5 мл концентрированного ацетатного буфера 5,5 н. $\text{CH}_3\text{COOH}/1,0$ н. CH_3COONa на 100 мл воды, чтобы получить pH, равное 4,0 в растворе.

Для выемки глубинных проб буфер наливали в цу-

Стабилизация закисного железа в природных водах

87

Таблица 5

Результаты определения закисного железа в природных водах в присутствии ацетатного буфера и без него через 2 суток после взятия пробы

Дата	Место взятия образца воды	Щелочность нату-ральной воды, мг-экв/л	Количество добавленного буфера на 100 мл воды	pH		Содержание $\text{Fe}^{''}$, мг/л		Визуальные наблю-дения	
				натуральная вода	с ацетатным буфером	натуральная вода	с ацетатным буфером	натуральная вода	с ацетатным буфером
1950 г.									
11/III	Учинское водохранилище (глубина 4 м) . . .	2,6	3	7,2	4,0	0,0	0,09	Бурый осадок	Прозрачна
16/III	Канал им. Москвы—Клязьминское водохранилище, с. Осташково, буйк, глубина 6 м . . .	2,2	4	7,4	4,0	0,0	0,1	На дне бурый осадок	То же.
V	Родник у с. Дарьино Знаменгородского района Скважина в с. Осташково . . .	6,4	5	6,7	4,0	0,0	8,0	То же	"
IX		6,0	3	6,9	4,0	0,0	2,0	Бурый осадок	"

Для количественного определения тщательно переболтавшая взвесь Fe(OH)_3 отмеривалась цилиндрической пипеткой на 10 мл с отломанным концом, и количество окисного железа определялось иодометрически [15, 31].

Параллельные определения для двух образцов дали:

I образец: 3,79 мг $\text{Fe}^{''}$

3,76 " "

II образец: 3,28 " "

3,25 " "

3,28 " "

В склянки с притертymi пробками разливалась водопроводная рублевская вода (окисляемость 2,1 мг O_2/l , щелочность 3,6 мг-экв/л, pH — 7,5), законсервированная ацетатным буфером (100 мл воды + 5 мл ацетатного буфера), и туда же добавлялось 10 мл взвеси гидрата окиси железа. Через 1, 5 и 10 суток определялось закисное железо с $\alpha-\alpha'$ -дипирдилем в отстойной воде и окисное железо с обычным родановым методом в порции воды, отфильтрованной через мембранный фильтр (табл. 6).

Температура в течение опыта была 18—20°. В жидкости после стояния над осадком было обнаружено в растворе некоторое количество окисного железа и наряду с ним — некоторое количество закисного железа. Через сутки закись железа обнаружилась в количестве 0,02—0,04 мг $\text{Fe}^{''}$, через пять суток — 0,05—0,08 мг $\text{Fe}^{''}/\text{l}$, через десять суток — 0,13—0,18 мг $\text{Fe}^{''}/\text{l}$.

Таблица 6

Влияние добавления к воде ацетатного буфера на растворимость осадка Fe(OH)_3

Осадок Fe(OH)_3 в мг Fe^{+++}/l	Объем жидкости над осадком	Fe^{++} , мг/л, обнаружен- ное в растворе, время в сутках			Fe^{++} , мг/л, обнару- женное в растворе, время в сутках		
		1	5	10	1	5	10
		напориметрически с $\alpha-\alpha'$ -дипиридилом			напориметрически с KCNS		
37 мг Fe^{+++}/l	100 мл водопроводной во- ды + 5 мл ацетата	0,02	0,05	0,13	0,00	0,00	0,03
35 мг Fe^{+++}/l	100 мл водопроводной во- ды + 5 мл ацетата	0,04	0,08	0,18	0,00	0,04	0,04

Окисное железо через сутки не обнаружено. Через 5 суток обнаружено только в одном образце 0,04 мг Fe^{+++}/l , через 10 суток окись железа обнаружена уже в обоих образцах в количестве 0,03—0,04 мг Fe^{+++}/l .

В контрольных опытах, поставленных на той же воде со взвесями Fe(OH)_3 , но без добавления буферного раствора, железа в растворе ни окисного, ни закисного обнаружено не было.

В следующей серии опытов (табл. 7) мы сравнили действие на гидрат окиси железа следующих стабилизаторов: ацетатного буфера, 25%-ной серной кислоты, приготовленной по методу О. А. Алексина [10], соляной кислоты (уд. в. 1,12), применяемой в работе А. В. Евлановой и Л. А. Штуковской [11], разбавленной соляной кислоты, добавляемой до получения рН, равного 4,0, 4 л. раствора NH_4Cl и насыщенного раствора борной кислоты. Вода при этом бралась та же, что и в предыдущей серии опытов, температура при опытах была 18—20°. С ацетатным буфером получились результаты, в основном сходные с результатами предыдущей серии опытов. Вследствие большей кислотности в методах, предложенных для стабилизации Fe^{++} в образцах воды, взятых для анализа О. А. Алексиным, А. В. Евлановой и

Таблица 7

Влияние добавления к воде различных стабилизаторов на растворимость осадка гидроксида железа

На 100 мл водопровод- ной воды добавлено	рН	Осадок Fe(OH)_3 , 37 мг Fe^{+++}/l , возраст 35 суток				Осадок Fe(OH)_3 33 мг Fe^{+++}/l , возраст 60 суток			
		Fe^{++} в рас- творе, мг/л		Fe^{++} в рас- творе, мг/л		Fe^{++} в рас- творе, мг/л		Fe^{++} в рас- творе, мг/л	
		напориметри- чески с $\alpha-\alpha'$ -ди- пирди- лом		напориметри- чески с KONS		напориметри- чески с $\alpha-\alpha'$ -ди- пирди- лом		напориметри- чески с KCNS	
		2 су- ток	6 су- ток	2 су- tok	6 су- tok	2 су- tok	6 су- tok	2 су- tok	6 су- tok
5 мл ацетатного буфера	4,0	0,0	0,04	—	0,1	0,0	0,04	0,2	0,2
0,2 мл 25%-ной H_2SO_4	≈ 2	0,4	0,5	4,0	10,0	0,2	0,3	1,0	1,0
1 мл HCl уд. в. 1,12	$\approx 1,5$	0,8	0,8	10	20	0,5	0,4	—	1,2

Стабилизация закисного железа в природных водах

89:

Л. А. Штуковской, происходило значительное растворение осадков, и в растворах было обнаружено значительное количество закиси железа — на вторые сутки 0,18—0,8 мг Fe²⁺/л и на шестые сутки 0,5—1,2 мг Fe²⁺/л. Со стабилизаторами: разбавленной HCl (до рН, равного 4,0), хлористым аммонием и борной кислотой перехода железа в раствор из осадка не происходило.

Из сказанного выше следует, что можно пользоваться ацетатным буфером для стабилизации закиси железа в воде и в случае присутствия осадка гидрата окиси железа. Для точных анализов, связанных с разделением форм железа в воде, надо производить определение железа в воде не позже, чем через сутки. Остается пока неясным, чем обусловлено появление в растворе иона закиси железа в ничтожном количестве при стабилизации ацетатным буфером и в довольно значительном количестве при стабилизации по методу О. А. Алексина [10] и по методу А. В. Евлановой и Л. А. Штуковской [11].

Аналогичное явление наблюдала О. К. Соколова [4] при хранении природных вод с цветностью 15—146°, консервированных по методу, предложенному О. А. Алексиной, т. е. в этих водах происходило увеличение закиси железа за счет окиси. Автор относит это восстановление «за счет органических взвесей и микроорганизмов». Мы склонны скорее считать причиной этого явления восстановление гуминовыми веществами, на что встречается указание в литературе [32].

До настоящего времени достаточно разработанным и общепринятым было определение суммарного железа, но имеется очень мало материала по определению отдельно закиси и окиси железа. Мы думаем, что решение вопроса стабилизации закисного железа в совокупности с применением такого точного и удобного реактива, как $\alpha-\alpha'$ -дипиридил, введет в обычный гидрохимический анализ раздельное определение окисного и закисного железа и даст возможность паковать в этой области интересный материал.

ВЫВОДЫ

1. Определение закисного железа в пробах воды без консервации (через две суток после взятия пробы) связано с большой погрешностью вследствие окисления закисного железа растворенным в воде кислотом.

2. Определение железа с предварительной консервацией добавлением 1 мл 25%-ной H₂SO₄ на 0,5 л воды или подкисление 1 мл HCl уд. веса 1,12 на 100 мл воды также связано со значительной погрешностью, так как при работе по этим методам создается значительная кислотность раствора, следствием чего являются: во-первых, заметное извлечение железа из глинистых суспензий, что вносит ошибку в определение количества общего растворимого железа, и, во-вторых, растворение гидрата окиси железа, что делает эти методы не пригодными для разделения растворенных в воде извещенных форм железа.

3. Недостаток стандартного метода стабилизации Fe²⁺ подкислением воды, разбавленной соляной кислотой до рН, равного 4,0, предложенного автором данной статьи, заключается в отсутствии буферности получасового раствора, что затрудняет работу с ним в полевых условиях и влечет со временем получение значительных сдвигов рН-раствора в щелочную сторону.

4. Проведенные нами опыты показали, что наилучшим стабилизатором для растворенного в воде закисного железа оказался буферный

ацетатный раствор, при добавлении которого к воде закисное железо сохранялось в ней, не окисляясь, в течение целого месяца. Буферный ацетатный раствор может быть применен для стабилизации закисного железа и в водах, содержащих взвеси гидрата окиси железа.

Водная лаборатория
Института общей и коммунальной гигиены
Академии медицинских наук СССР
Москва

Л И Т Е Р А Т У Р А

- .1. О. А. Алексин. Общая гидрохимия. Гидрометеоиздат, 1948, стр. 50, 84, 115, 176.
- .2. С. В. Бруевич. Методика химической океанографии. М., Изд. ЕГМС СССР, 1933.
- .3. С. А. Озеров. Волга, Ока и Москва-река, как источники снабжения г. Москвы. Моск. комм. хоз. Упр. водонр. Тр. ком. по изыск. новых источ. водосн. г. Москвы, 1927, в. 4.
- .4. О. К. Соколова. К методике определения железа в природных водах. Тр. ГГИ, 1949, в. 17 (71).
- .5. Г. Клют. Исследование воды на месте. М.—Л. Гостехиздат, 1931.
- .6. Ohlisch-Spritta. Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Ein Handbuch für die Praxis. Berlin, 1931.
- .7. Standart methods for the examination of water and sewage. American Public Health association, 1946.
- .8. П. А. Кашинский и Н. М. Славский. Методы химического анализа соленой воды и озерной грязи. Л., ГОНТИ, 1931, стр. 49.
- .9. Г. Ю. Верещагин. Методы полевого гидрохимического анализа и их применение к гидрологической практике. Л., Изв. ГГИ, 1933.
- .10. О. А. Алексин. Руководство по химическому анализу вод суши. Гос. гидрол. ин-т. Ги. упр. гидромет. службы СССР при СНК Союза ССР, 1941.
- .11. А. В. Еланова и Л. А. Шутковская. Технический и санитарный анализ воды в условиях экспедиции. М., ОНТИ, 1934.
- .12. Стандартные методы химических и бактериологических исследований воды. Под ред. М. М. Энтигера. М., 1940.
- .13. ГОСТ 4014-48. Вода хозяйственного, питьевого и промышленного водоснабжения.
- .14. Исследование городских сточных вод. Под ред. С. Н. Строганова. М., 1945.
- .15. Н. А. Шилов. Объемный анализ. М.—Л., 1931, стр. 110, 119.
- .16. И. П. Алимарип. Определение закиси железа в минеральных горных породах. Зав. лаб., 1940, 9, № 5—6.
- .17. В. А. Казаринова-Окинина. Фотоколориметрический метод определения закисного железа в природных фосфатах. Зав. лаб., 1938, 7, № 10.
- .18. Н. Соорег. Proc. Roy. Soc. London, 1935, 118, 419.
- .19. Д. И. Менделеев. Основы химии, т. II. М.—Л., ГИТИ, 1928, стр. 186, 189.
- .20. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1948, стр. 792.
- .21. Н. Г. Холодиль. Бацитерии, накапливающие и окисляющие железо. Среди природы и в лаборатории. М., 1949, в. 1.
- .22. Briggton J. Chem. Soc., 1925, 127, 2410.
- .23. Ю. С. Шидловская-Овчинникова. Получение воды, не содержащей растворенного кислорода. Наст. том, стр. 98.
- .24. К. К. Гедроиц. Химический анализ почвы. М.—Л., Изд. «Новая деревня», 1929, стр. 360.
- .25. В. Бетгер. Основы качественного анализа. М.—Л., Гостехиздат, 1930, стр. 267.
- .26. Г. Реми. Учебник неорганической химии, т. II. Л., Химтеорет, 1935, стр. 130.
- .27. Ф. Эфраим. Неорганическая химия, ч I. М., Госхимтехиздат, 1932, стр. 167.
- .28. Gmelins. Handbuch der anorganischen Chemie, 59, Eisen Teil A, S. 396; Teil B, S. 121, 8 Auflage.
- .29. А. Г. Дорошевский, А. Я. Бардт. К вопросу о контактном действии паров воды и угеля при реакциях окисления закисных соединений железа. ЖРХО, 1914, 46, 1669.
- .30. Б. Б. Сабунаев, Широков. Определение свободной серной кислоты в присутствии сульфата закиси железа. Зав. лаб., 1940, 9, № 5—6.

31. И. М. Колтгоф. Объемный анализ, т. II. Л., Госхимиздат, 1932, стр. 419.
32. Е. В. Кондратьев и И. М. Венеер. О гумате железа. Химия твердого топлива, 1934, 5, п. 3.
33. Б. Ф. Гиллебранд, Г. Ленделль. Практическое руководство к неорганическому анализу. М., ОНТИ, 1937, стр. 817.
34. И. М. Колтгоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1948, стр. 671.
35. W. Stowart-Patterson. Einfluss bestimmter organischen Hydroxylverbindungen auf Oxydation der Ferrohydroxyd durch gelösten Sauerstoff. J. Chem. Ind., 1934, 53, № 37.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Поводкасек)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

О. В. ОНАРИНА и О. В. МИЯГИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕНОГО КИСЛОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Подометрический метод — наиболее распространенный метод определения растворенного кислорода в природных водах. Однако в тех случаях, когда имеется большое количество окислителей или восстановителей, этот метод не дает точных результатов.

Различными авторами предложен ряд видоизменений прямого метода, усиленно применяемых при высоком содержании в воде нитритов, органического вещества, активного хлора и т. п. [1—5]. Соли закиси железа как восстановители также искажают результаты определений. Применение предварительного окисления перманганатом сложно и не всегда удобно, особенно в тех случаях, когда работа проводится в полевых условиях.

Предлагается вводить в результаты определения кислорода теоретическую поправку на содержание закиси железа при условии растворения осадка гидроокисей в фосфорной кислоте. Кроме того, имеются указания, что при невысоком содержании закиси железа и при подкислении соляной кислотой ошибка компенсируется обратным выделением эквивалентного количества иона из иодистого калия в результате восстановления образовавшейся окиси железа. Однако при работе с соляной кислотой эта ошибка при малом содержании закиси железа остается близкой к теоретической, как это видно из данных табл. 1.

Таблица 1

Определение растворенного кислорода в присутствии солей закиси железа *

Содержание O ₂ в естественной воде, мг/л	K воде при- бавлено Fe ²⁺ , мг/л	Найдено O ₂ после при- бавления Fe ²⁺ , мг/л	O ₂ , мг/л		Равница	
			поправка на окисление Fe ²⁺	теоретически вычисленное по количе- ству Fe ²⁺	мг/л	%
9,62	0,93	9,51	0,11	0,13	0,08	15
9,72	2,79	9,35	0,37	0,40	0,08	8
9,21	4,65	8,63	0,58	0,66	0,08	12
9,14	9,18	8,02	1,16	1,33	0,17	13
9,26	18,62	7,02	2,24	2,66	0,42	16

* Осадок растворялся в HCl. Среднее из 4—5 определений

Определение растворенного кислорода в присутствии зажиси железа 23

Процентная ошибка показывает, что в среднем только 13% окисного железа в условиях опыта восстанавливается обратно в зажись.

При растворении осадка гидроокиси в H_3PO_4 получают почти теоретическую величину расхода O_2 на окисление, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Определение растворенного кислорода в присутствии солей зажиси железа *

Содержание O_2 в естественной воде, мг/л	К воде прибавлено Fe^{+} , мг/л	Найдено O_2 после прибавления Fe^{+} , мг/л	O_2 , мкг		Разница	
			на окисление ионов Fe^{+}	теоретически вычисленное по количеству Fe^{+}	мг/л	%
9,63	0,93	9,50	0,13	0,13	0,00	0
9,73	2,79	9,34	0,39	0,40	0,01	2
9,27	4,65	8,61	0,66	0,66	0,00	0
9,21	9,31	7,89	1,32	1,33	0,01	0,8
9,35	18,62	6,74	2,61	2,66	0,05	2

* Осадок растворялся в H_3PO_4 . Среднее 4—5 определений.

Однако введение теоретической поправки на зажись железа требует определения последней в момент фиксации кислорода или консервирования пробы воды с последующим определением. И то и другое значительно усложняет работу. К тому же в том случае, если при определении кислорода он совсем не будет обнаружен, то не удастся установить, был ли кислород в момент фиксации и весь израсходовался на окисление зажиси железа, или его вовсе не было.

Основываясь на этом соображении, нам казалось необходимым разработать метод, устраивающий возможную ошибку в процессе работы.

При определении кислорода в присутствии большого количества органических веществ Б. А. Скопинцев [6] предложил для устранения ошибки следующую модификацию: в две склянки, доверху наполненные испытуемой водой, вносятся в одинаковом количестве 0,1 л. раствор пода; обе склянки закрываются, содержимое взбалтывается и через 15 мин. в одной из них фиксируется кислород и определяется обычным путем; в другой кислород не фиксируется и после 15 мин. стояния в ней оттитровывается гипосульфитом с предварительным подкислением остатка иода, не вошедшего в реакцию с органическим веществом. При вычислении растворенного кислорода вносится поправка на непреагировавший под. Как известно, зажисное железо не окисляется иодом в нейтральной среде; в кислой среде окисляется частично, так как образующееся зажисное железо снова восстанавливается ионом иода и препятствует дальнейшему окислению ионов зажиси железа. Чтобы довести окисление иодом до конца, требуется удаление ионов зажиси железа добавкой различных комплексообразователей пирофосфата или фторидов.

Не желая, однако, усложнять методику определения кислорода внесением новых реагентов, мы решили попытаться применить для введения поправки на двухвалентное железо подщечную модификацию, предложенную Б. А. Скопинцевым, в случае присутствия органических веществ. Таким образом, для устранения влияния зажиси железа требовалось бы при фиксации кислорода по обычному иодометрическому методу введение только

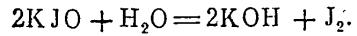
одного лишнего реагента — иода. Привлекало также однобразие методики в случае одновременного присутствия органических веществ.

Опыты, поставленные пами вначале, имели целью выяснить условия окисления иодом двухвалентного железа в щелочной среде при наличии растворенного кислорода. Воду, насыщенную кислородом, в которую вносились определенное количество закиси железа, предварительно подкисляли до рН, равного 3; в этих условиях, несмотря на присутствие растворенного кислорода, окисления железа не происходит в течение долгого времени. В склянку, наполненную такой водой с определенным содержанием Fe^{++} , спачала вносили (на дно склянки) 1 мл 0,1 н. иода, затем, не перемешивая, тотчас же 1 мл едкого натра с подистым калием, закрываем пробкой и перемешиваем, оставляем на некоторое время и затем после подкисления оттитровываем под 0,02 н. гипосульфитом. Иода находим почти столько же, сколько вносили, т. е. окисления иодом в этих условиях почти не происходит. Железо окислялось, но за счет растворенного кислорода в щелочной среде. Учесть таким образом содержание железа не представлялось возможным. Следующие опыты были поставлены таким образом: в коническую колбу вносили 3,57 мл 0,02 н. иода, затем приливали раствор щелочи до обесцвечивания и тотчас же сюда вносили 100 мл дистиллированной воды, содержащей 2,36 мг/Fe⁺⁺. Содержимое колбы перемешивали, оставляли на несколько минут, затем подкисляли фосфорной кислотой, и под оттитровывался 0,02 н. гипосульфитом. Опыт повторили, с той лишь разницей, что перед внесением воды с закисью железа под со щелочью оставляли стоять последовательно на 15, 30, 60 мин. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние времени, протекшего с момента смешения иода со щелочью до внесения закиси железа

Внесенное Fe^{++} , мг/л	Время, прошедшее с момента смешения йода со щелочью до прибавления Fe^{++} , мин.	Количество мл 0,02 н. иода, подшедшее на окисление Fe^{++}	Количество окисленного Fe^{++} , мг	Количество окисленного Fe^{++} , %
2,36	0	1,46	1,64	69,5
2,36	15	0,60	0,67	28,4
2,36	30	0,20	0,22	9,3
2,36	60	0,07	0,08	3,4

Как видно из таблицы, до 70% Fe^{++} окисляется иодом, если раствор закиси железа прибавляется к щелочному раствору иода тотчас же по смешении иода со щелочью. После же стояния щелочного раствора иода его окислительные свойства падают. Отсюда мы сделали вывод, что закисное железо окисляется гипонодитом, а не иодатом. При смешении иода со щелочью реакция, как известно, протекает в две фазы: спачала образуется гипонодит $3\text{J}_2 + 6\text{KOH} = 3\text{KJO} + 3\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O}$. Щелочной раствор иода не обесцвечивается полностью, а слегка окрашен иодом в результате частичного гидролиза гипонодита



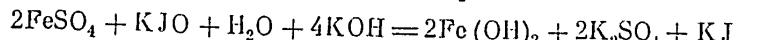
Определение растворенного кислорода в присутствии окиси железа 95-

Затем гипонодит — соединение не стойкое — очень быстро при стоянки переходит в иодат

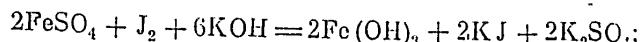


После часового стояния щелочного раствор иода полностью обесцвечивается — гипонодит переходит в иодат, и окисление железа не происходит.

Основываясь на изложном выше, в дальнейших опытах мы сначала тщательно перемешивали раствор железа с иодом, затем выносили раствор едкого кали и вновь все перемешивали. Этим достигалось постоянное реагирование иода со щелочью в процессе перемешивания при одновременном присутствии окиси железа. В результате железо полностью окислялось гипонодитом



или суммарно



отсюда 1 мл 0,02 н. раствора отвечает 1,12 мг Fe⁺⁺. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения Fe⁺⁺ окислением его иодом в щелочном растворе

Содержание Fe ⁺⁺ , мг/л	Fe ⁺⁺ в объеме, взятом для опреде- ления		Найдено Fe ⁺⁺ , мг/л	Разница, %
	содержа- ние	найдено		
0,9	0,113	0,109	0,86	4
4,6	0,58	0,55	4,40	4
18,6	2,34	2,23	17,70	5

Как видно из таблицы, железо почти полностью окисляется иодом при данных условиях.

Выяснив условия окисления Fe⁺⁺ иодом, мы приступили к опытам по определению растворенного кислорода в присутствии солей окиси железа по методу Винклера с подной модификацией.

Описание методики

В две склянки, применяющиеся для определения кислорода, при помощи пипетки вводили в одинаковом количестве соль Мора, посредством сифона склянки наполняли подкисленной водой, в которой определяли содержание кислорода. В обе склянки вводили по 1 мл 0,1 н. иода, затем в одну из них тотчас же, без перемешивания*,

* Предварительное перемешивание с иодом содержимого склянки, в которой производится определение кислорода, излишне, так как может привести к потере кислорода при последующем открывании склянки; произойдет ли окисление Fe⁺⁺ иодом, растворенным кислородом или хлором, в данном случае безразлично.

прибавляли 1 мл $\text{NaOH} + \text{KJ}$ и 1 мл MnCl_2 , после чего склянку закрывали и содержимое ее тщательно перемешивали; далее, как обычно, давали отстояться осадку и растворяли его в 3,5 мл H_3PO_4 ; выливавшийся при внесении H_3PO_4 раствор собирали в фарфоровую чашечку и вместе со всем содержимым склянки переносили в колбочку для титрования.

Другую склянку после введения иода закрывали пробкой и содержимое тщательно перемешивали, после чего прибавляли 1 мл $\text{NaOH} + \text{KJ}$, снова содержимое перемешивали, и под оттитровывали, причем подкисление фосфорной кислотой производили в колбочке для титрования.

Для сравнения растворенный кислород одновременно фиксировали в той же подкисленной воде в отсутствие Fe^{++} и определяли, как обычно. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Определение кислорода методом подиодной * модификации
в присутствии солей железа

Внесено Fe^{++} , мг/л	Число мл 0,02 н. гипосульфита, пошедшего на титрование ионалорода с остаточным иодом в присутствии Fe^{++}		Число мл 0,02 н. гипосульфита, пошедшего на титрование ионалорода, за вычетом иодной поправки в присутствии Fe^{++} (с поправками)		Найдено кислорода в присутствии Fe^{++} , мг/л	Найдено кислорода в отсутствии Fe^{++} , мг/л	Разница
	Число мл 0,02 н. гипосульфита, пошедшего на титрование ионалорода, за вычетом иодной поправки в присутствии Fe^{++}	Число мл 0,02 н. гипосульфита, пошедшего на титрование ионалорода, за вычетом иодной поправки в отсутствии Fe^{++}					
0,98	11,48	3,66	7,82	9,71	9,67	9,67	+0,04
2,79	11,33	3,52	7,81	9,70	9,73	9,73	-0,03
4,65	11,18	3,25	7,93	9,86	9,73	9,73	+0,13
9,31	10,69	2,82	7,87	9,77	9,79	9,79	-0,02
18,62	9,62	1,72	7,90	9,82	9,73	9,73	+0,09

* Среднее из двух определений.

Из таблицы видно, что метод подиодной модификации дает результаты в присутствии Fe^{++} так же, как и без него. Расхождение данных сравнительно невелико, и в большинстве случаев ошибка не превышает сотых долей мг. При подсчетах для введения поправки на железо из числа мл гипосульфита, пошедшего на титрование растворенного кислорода, и остаточного иода, вычитается число мл гипосульфита, испшедшее на титрование остаточного иода. Следует также вводить некоторые дополнительные поправки, для облегчения вычисления которых удобно пользоваться склянками одинакового или близкого объема.

В этом случае поправка вводится: на выливающийся иод при внесении щелочки в склянку без фиксации кислорода и на выливающийся лишний (по сравнению с другой склянкой) 1 мл раствора при внесении 1 мл MnCl_2 в склянку с фиксацией кислорода; для этого надо знать приблизительный титр иода.

ВЫВОДЫ

1. Обычный подиодический метод дает неточные результаты при определении кислорода в водах, содержащих соли окиси железа. Ошибки совпадают с теоретически вычисленным количеством кислорода, необходимого для окисления солей окиси в окись.

Определение растворенного кислорода в присутствии окиси железа 97

2. В водах, содержащих точно известное количество соли окиси железа и не имеющих других восстановителей, возможно применение обычного подометрического метода с внесением теоретически вычислённой поправки на кислород, пошедший на окисление соли окиси железа с обязательным подкислением перед титрованием фосфорной кислотой.

3. Иодная модификация рассматриваемого метода, предложенная Б. А. Скопинцевым для вод, богатых органическими веществами, вполне применима и для вод, содержащих соли окиси железа.

4. Окисление солей окиси железа подом в определенных условиях щелочной среды протекает мгновенно.

5. При отсутствии в воде других восстановителей предложенный метод одновременно может служить и для определения содержания солей окиси железа в момент выемки пробы.

Институт общей и коммунальной
гигиены Академии медицинских наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по методике полного санитарного анализа. Питьевые воды. Изд. ин-та им. Эрисмана, 1939.
2. Ф. Эфраим. Неорганическая химия, т. I. М., Госхимтехиздат, 1932.
3. Б. А. Хлонин. Анализ питьевых и сточных вод, Л., 1935.
4. Б. А. Скопинцев и Ю. С. Овчинников. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих различные окислители и восстановители. Журн. прикл. химии, 1933, 6, № 6.
5. Б. А. Скопинцев и О. В. Митягина. Об определении растворенного в воде кислорода в присутствии нитритов. Лаб. практик., 1939, 6, 27.
6. Б. А. Скопинцев и О. В. Митягина. Метод «иодной пробы» при определении растворенного в воде кислорода в присутствии восстановителей. Журн. прикл. химии, 1939, 12, № 8.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Ю. С. ШИДЛОВСКАЯ - ОВЧИННИКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДЫ, НЕ СОДЕРЖАЩЕЙ РАСТВОРЕНИГО КИСЛОРОДА

В практике гидрохимического анализа при работе с легко окисляющимися соединениями часто требуется вода, не содержащая растворенного кислорода.

И. П. Алимарии [1], В. А. Казаринова-Окинина [2] пользуются прокипяченной водой, не указывая способа ее охлаждения. Опыт показал, что свежепрокипяченная вода при непосредственном остывании ее на воздухе содержит кислород (табл. 1).

Таблица 1

Содержание растворенного кислорода

Вода	Температура, °С	О ₂ , мг/л
Дистиллированная	20	8,62
Свежепрокипяченная, остывшая на воздухе (1 л в течение 2 час.)	36	5,22
Прокипяченная, остывшая в атмосфере углекислоты	20	0,0
То же	20	0,0
» »	20	0,0
Вода, через которую продувалась углекислота (0,5 л при равномерном токе пузырьков CO ₂ в течение 15 мин.)	20	0,76
То же, в течение 60 мин.	20	0,0
То же	20	0,0
Вода, через которую продувалась водород в течение 3 час.* (даны Н. А. Базякиной).	19	0,19

* В количестве из расчета 1 л водорода на 1 л воды.

Получение бескислородной воды продуванием через воду воздуха, предварительно прошедшего через кислородные поглотители, например через щелочной раствор пирогалола, как показал опыт, технически трудно осуществимо, так как трудно получить воздух, совершенно свободный от кислорода.

Н. А. Базякина [3], О. Баудиши [4] получали воду, не содержащую растворенного кислорода, первая — выдуванием кислорода током водорода, второй — охлаждением прокипяченной воды в атмосфере водорода.

Получение воды, не содержащей растворенного кислорода

99

По данным Н. А. Базякиной [3], через три часа пропускания водорода получается вода, содержащая 0,19 мг O_2 /л.

Н. В. Веселовский [5] при определении закисного железа пользуется дистиллированной водой, насыщенной угольной кислотой. Выдувание из воды растворенного кислорода углекислым газом имеет преимущество по сравнению с применением водорода для этой же цели, так как углекислый газ тяжелее кислорода.

По нашим опытам, спустя час после пропускания углекислого газа через дистиллированную воду, получается вода, не содержащая растворенного кислорода (см. табл. 1).

Для получения бескислородной воды насыщением ее углекислым газом нужны источники углекислоты, бомба или аппарат Киппа, которые не всегда бывают в лаборатории.

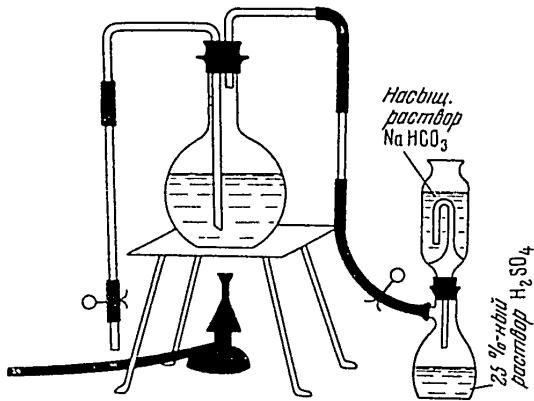


Рис. 1. Прибор для получения воды, не содержащей растворенного кислорода

Поэтому для охлаждения прокипяченной воды в атмосфере CO_2 был применен простой прибор, изображенный на рис. 1.

В колбу для отсасывания с узким горлом (емкость 500 мл), снабженную каучуковой трубкой, наливают 75 мл дистиллированной воды и 25 мл концентрированной серной кислоты. В горле колбы вставляют при помощи резиновой пробки ловушку Контат-Геккеля, до половины сифона наполненную насыщенным раствором бикарбоната натрия. Затем, приподняв пробку, всыпают в колбу по 0,5 г сухого бикарбоната натрия, быстро взбалтывают содержимое колбы с целью удаления кислорода воздуха из прибора углекислым газом и быстро закрывают каучуковую трубку винтовым зажимом.

В колбе емкостью 1 л дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин. Под конец кипения колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены отводная стеклянная трубка и заполненный дистиллированной водой спиро. Отводную стеклянную трубку присоединяют к колбе с углекислым газом при помощи резиновых трубок при открытых винтовых зажимах.

Около 3—5 мин. продолжается кипячение колбы с целью удаления водяными парами остатков кислорода воздуха из соединительных трубок, после чего горелка гасится.

7*

При охлаждении колбы происходит засасывание раствора бикарбоната натрия в колбу для отсасывания с кислотой, но выделившаяся углекислота восстанавливает давление в системе. В случае недостаточных размеров ловушки необходимо подливать насыщенный раствор бикарбоната так, чтобы конец сифона все время находился в жидкости. Бескислородная вода без размыкания прибора может быть отсифонирована в атмосфере углекислоты (посуду надо предварительно заполнить углекислым газом).

Охлажденная в таких условиях вода дает отрицательную реакцию на растворенный кислород (см. табл. 1). С целью полной гарантии получения действительно бескислороженной воды рекомендуется все растворы для ее испытания по методу Винклера готовить тоже на воде, не содержащей растворенного кислорода.

Институт общей и коммунальной гигиены
Академии медицинских наук СССР
Москва

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. П. Алимарин. Зав. лаб., 1940, 9, в. 5—6.
2. В. А. Казарнова-Окинина. Зав. лаб., 1938, 7, в. 10.
3. Н. А. Базякина. Тр. Совещания по очистке сточных вод. М., 1923—1925, в. 3—5.
4. O. Baudisch a. L. A. Welo. J. Biol. Chem., 1925, 64, 753.
5. Н. В. Веселовский. Определение залежи железа в лечебной грязи в условиях, описанных П. А. Кашиным и Н. М. Славским, и в условиях, описанных Е. С. Бурзером. Гидрохимические материалы, 1948, 14.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

И. А. ГОЧАРОВА

**ЛИТЕРАТУРА, ОТНОСЯЩАЯСЯ К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ИОДИДОВ И БРОМИДОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО
К ГИДРОХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ**

В последнее время в связи с интенсивным изучением химии рассеянных элементов в гидрохимической литературе наблюдается повышенный интерес к методам определения иодидов и бромидов, присутствие которых в природных водах, как известно, имеет существенное значение для оценки качества воды. Литература по этому вопросу велика и насчитывает несколько сотен работ, в которых описаны многочисленные методы, основанные на самых различных принципах.

Большая часть работ относится к иностранной литературе и помещена в самых разнообразных и иногда малодоступных изданиях. Работы, вышедшие в СССР, меньше, однако в большинстве своем они отличаются полнотой обобщения, углубленной проработкой и конкретизацией прописи, что делает их цепными для практического установления условий определения иодидов и бромидов в природных водах.

Многообразие существующих методов по определению иодидов и бромидов и отсутствие сводки по ним побудили нас собрать и систематизировать имеющиеся в литературе работы, относящиеся к определению иодидов и бромидов в количествах, характерных для содержания их в природных водах.

Собраны и систематизированы также работы, которые могут быть использованы в дальнейшем для разработки методики определения иодидов и бромидов при гидрохимическом анализе.

Систематически просмотрены оригинальные работы и рефераты, опубликованные в журналах: «Заводская лаборатория» с 1935 по 1950 г. включительно, Химический реферативный журнал с 1938 по 1940 г. и с 1-го по 9-й номер за 1941 г., Журнал аналитической химии с 1946 по 1950 г., Гидрохимические материалы с I по XIX т., Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР с I по VIII т., Chemical Abstracts с 28-го по 44-й том (1934—1950).

Кроме того, просмотрен ряд оригинальных работ и отдельные рефераты, опубликованные в других русских и иностранных журналах, а также некоторые руководства по количественному химическому анализу. Собранный таким путем материал по определению бромидов и иодидов разделяется на следующие группы:

- I. Объемные методы.
- II. Колориметрические методы.
- III. Электрохимические методы.
- IV. Оптические методы.

При рассмотрении первой и второй групп методов, методы определения иодидов рассматриваются отдельно от методов определения бромидов.

При рассмотрении третьей и четвертой групп методов, методы определения иодидов и бромидов рассматриваются совместно.

I. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

A. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДОВ

1. Методы, основанные на реакциях окисления и восстановления

В зависимости от применяемого окислителя и условий окисления конечный продукт окисления иодида есть или свободный иод или иодат.

a. Окисление иодида в свободный иод

Иодид окисляется до свободного иода. Образовавшийся иод выделяют из раствора, в котором производилось окисление, и затем титруют или образовавшийся иод титруют без предварительного выделения.

Окисление иодида

Для этой цели применяют следующие реагенты: нитрит натрия в сернокислом растворе [1—3, 5—7, 9—11]; нитрит натрия в солянокислом растворе [1, 8]; нитрит натрия в уксуснокислом растворе [4, 12]; иодат калия в сернокислом растворе [13, 16, 18]; иодат калия в виннокислом растворе [14, 17, 19]; иодат калия в солянокислом растворе [15]; иодат калия в фосфорнокислом растворе [20]; соль трехвалентного железа в сернокислом растворе [21—24]; перекись водорода в фосфорнокислом растворе [25]; бихромат калия в нейтральном или слабо подкисленном серной кислотой растворе [26].

Выделение образовавшегося иода из раствора, в котором протекало окисление, перегонкой его в раствор поглотителя или путем извлечения органическим растворителем

Перегонку в раствор иодистого калия осуществляют кипячением [21—23, 26] или током углекислоты [24]. Для извлечения свободного иода применяют хлороформ [6, 9, 12, 25], четыреххлористый углерод [5, 7], бензол [2], толуол [4]. Кроме того, образовавшийся иод адсорбируют крахмалом с осаждением гидроокисью железа; отделяют осадок на центрифуге, обрабатывают серной кислотой и отгоняют иод в раствор иодида калия [10, 11].

Титрование иода, полученного окислением иодида

Иод, выделенный из раствора перегонкой в раствор иодистого калия [10, 11, 21, 22, 24, 26] или извлечененный органическим растворителем [4—7, 9, 12—21, 25], титруют тиосульфатом натрия.

Иод титруют тиосульфатом натрия без предварительного выделения из раствора. Перед титрованием кислый раствор нейтрализуют бикарбонатом [13, 18], фосфатом [14, 17, 19] или бурой [16]. Некоторые аналитики титруют иод арсенитом натрия после нейтрализации раствора бикарбонатом [20]. Иногда арсенит натрия прибавляют в избытке с последующим

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 103

титрованием этого избытка раствором иода [8]. Иногда образовавшийся иод превращают в иод-циан, который титруют тиосульфатом натрия [1]. Кроме того, имеется метод, основанный на том, что после удаления иода кипячением титруют тиосульфатом избыток окислителя-иодата, прибавляемого к анализируемому раствору в известном количестве [15].

б. Окисление иодида в иодат

Иодид окисляют в кислой или щелочной среде при помощи различных окислителей; избыток окислителя удаляют после количественного превращения иодида в иодат и иодометрически определяют полученный иодат.

Окисление иодида

В кислой среде. Применяют следующие условия окисления: бромная вода в сернокислом растворе [3, 35—40, 42, 44, 45—48, 58, 59, 61, 62, 67, 69, 70—73]; в уксуснокислом растворе [37, 43, 49, 55, 66, 76]; в фосфорнокислом растворе [52, 63—65, 74]; в борнокислом растворе [41], бромная вода без указания применяемой кислоты [50, 51, 53, 54, 56, 57, 60, 68, 75, 77]; гипохлорит в борнокислом растворе [67, 81, 85], в сернокислом растворе [74, 84, 87], в фосфорнокислом растворе [17, 84a]; гипохлорит без указания кислоты [83, 84, 86]; хлорная вода в солянокислом растворе [78], в сернокислом растворе [81], хлорная вода без указания применяемой кислоты [79, 80, 82]; хлорамин в солянокислом растворе [79]; гипобромит [82]; перманганат калия без указания кислоты [100], пермanganат калия в азотнокислом растворе [101], в сернокислом растворе [105].

В щелочной среде. Для окисления иодида применяют перманганат калия в присутствии едкой щелочи [40, 43, 87a, 88, 89, 91—93, 95, 96, 98, 99, 103, 104, 106] или в присутствии поташа [94, 97, 102].

Удаление избытка окислителя

Избыток бромной воды удаляют кипячением [3, 37, 38, 40, 43—47, 58, 59, 68, 70—73, 77], формиатом натрия, избыток которого разрушается кипячением [41, 51, 57, 65—67, 74, 76], фенолом [35, 36, 48, 54, 55, 61, 69], салициловой кислотой [52], перекисью водорода, мочевиной или щелочным оксалатом [41].

Избыток гипохлорита удаляют кипячением [83, 84, 84a], формиатом натрия [67, 81, 85, 87], фенолом [17].

Избыток хлора после окисления иодида хлорной водой удаляют кипячением [78, 79], формиатом натрия [81] или связывают в хлорциан, добавляя цинкстый калий [82].

Избыток гипобромита разрушают фенолом [82].

Избыток перманганата восстанавливают этиловым спиртом, который затем удаляют кипячением [88—93, 97]; питритом натрия, избыток которого разрушают мочевиной [94—96, 98, 100, 102, 104, 105], щавелевой кислотой [43], сульфаниловой кислотой [101].

в. Титрование иодида иодатом калия

Титрование иодида иодатом калия в сильнокислой среде (соляная кислота) основано на превращении выделившегося иода в хлористый

иод, на что указывает обесцвечивание хлороформа или четыреххлористого углерода, в присутствии которых ведется определение [27—34].

2. Методы, основанные на реакциях осаждения и комплексообразования

а. Титрование иодидов раствором циатата серебра с применением адсорбционных индикаторов

В качестве адсорбционных индикаторов применяют: флюоресцеин [28, 111, 113, 114], динодфлюоресцеин [28], диметилдинодфлюоресцеин [28], зозин [28, 111, 113, 114], бромкрезол пурпуровый, фенолфталеин, метиловый красный, феполовый красный, кохинол, азолитмин [107], цинхонинвисмутнитрат [108], бромкрезоловый синий, анилиновый красный, конго красный [111], розу бенгальскую [28, 112], тиофлавин [114], резарцинол янтарной кислоты и их бромпроизводные [115], дихлорфлюоресцеин [116] и другие, редко встречающиеся индикаторы [109, 110]. Описаны условия их применения. Можно титровать иодиды в присутствии бромидов [108, 112] и иодиды в присутствии хлоридов [28, 109, 110, 112, 114].

б. Титрование иодидов по Фольгарду [113, 117—124]

в. Титрование иодидов азотной кислотой окисью ртути

В качестве индикаторов применяют цианоцисцид натрия [28, 125], дифенилкарбазид [126—128], дитизон [129]. Описаны условия их применения.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДОВ

1. Методы, основанные на реакциях окисления и восстановления

В зависимости от применяемых окислителей и условий окисления конечным продуктом окисления бромидов может быть или свободный бром или бромат.

а. Окисление бромидов до свободного брома

Бромид окисляют до свободного брома. Свободный бром титруют после выделения его из раствора, в котором велось окисление, или без предварительного выделения.

Окисление бромидов

Для этой цели применяют следующие реагенты. Смесь хромовой и серной кислоты [178, 180—184, 186, 190]; бихромат калия в сернокислом растворе [185, 188, 189]; хромовую кислоту [179]; смесь хромовой и фосфорной кислоты [187]; смесь хромовой и азотной кислоты [191]; перманганат калия в сернокислом растворе [193, 195—197, 200]; смесь перманганата калия и бисульфата [192, 194, 198, 199]; перманганат

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 105:

калия в фосфорнокислом растворе [202—204]; в солянокислом растворе [201]; смесь перманганата калия с сернокислой медью [205]; двуокись марганца в присутствии серной кислоты [113]; иодат калия в сернокислом растворе [206—209]; бромат калия в солянокислом растворе [204, 210], в сернокислом растворе [211]; хлорную воду в солянокислом растворе [212—214]; перекись водорода в азотнокислом растворе [215].

Выделение образовавшегося брома из раствора, в котором велось окисление, перегонкой его в раствор поглотителя или путем извлечения органическим растворителем

Перегоняют в раствор иодистого калия током воздуха [179, 180, 183, 186—190, 195, 197, 199] или кипячением [178, 185, 198, 201, 203, 205]; перегоняют кипячением в щелочной раствор сульфита цинрия [113].

Для извлечения свободного брома применяют хлороформ [196, 215] и четыреххлористый углерод [191, 211].

Титрование брома, полученного окислением бромида

Бром, выделенный перегонкой и поглощенный раствором иодистого калия [178—180, 183, 185—190, 195, 197—199, 201, 203, 205] или извлеченный органическим растворителем [191, 196, 211, 215], определяют подометрическим титрованием; бром, восстановленный в бромид, титруют по Фольгарду [113]; бром, восстановленный в бромводородную кислоту, титруют ацидиметрически [184].

Бром определяют без предварительного выделения из раствора, в котором велось окисление путем превращения в бромиан с последующим подометрическим титрованием [202, 204, 210, 212—214].

Кроме того, описаны методы, основанные на том, что после удаления образовавшегося брома кипячением подометрически титруют избыток окислителя — иодата, прибавленного к анализируемому раствору в известном количестве [206—209].

б. Окисление бромида в бромат

Бромид окисляют в кислой или щелочной среде при помощи различных окислителей, избыток окислителя удаляют после количественного превращения бромида в бромат и подометрически титруют бромат.

Окисление бромида

Для этой цели применяют следующие условия окисления.

В кислой среде. Гипохлорит в борнокислом растворе [67, 81, 85, 87, 216—220, 226], в фосфорнокислом растворе [221, 222, 228, 231], в ацетатном растворе [230], гипохлорит — без указания применяемой кислоты [224, 225, 227, 229, 232], гипохлорит в присутствии углекислого кальция [223].

В щелочной среде. Для окисления бромида применяют хлорную воду в присутствии карбоната или бикарбоната [113, 233—235], а также в присутствии седкой щелочи [236].

Удаление избытка окислителя

Избыток гипохлорита после окисления бромидов разлагают формиатом натрия [67, 81, 85, 87, 217, 218, 222, 223, 225, 230—232] или перекисью водорода [216, 219, 220], которые в свою очередь удаляются кипячением..

Избыток хлора удаляют выпариванием карбонатного раствора досуха [233—235], выпариванием и добавлением фенола [113] или формиатом натрия [236].

в. Титрование бромида хлорной водой

Раствор бромида титруют хлорной водой до появления желтого окрашивания, которое сообщается раствору выделяющимся бромом. Бром удаляют из раствора кипячением или органическим растворителем. Хлорную воду снова приливают после удаления брома, чередуя эти операции до тех пор, пока водный раствор бромида или прибавленный органический растворитель больше не будут окрашиваться в желтый цвет.

Выделяющийся бром удаляют кипячением [237] или извлекают хлороформом, сероуглеродом или четыреххлористым углеродом [239]. Иногда конец титрования определяют по изменению окраски раствора фуксина в серной кислоте, добавленного к хлороформу в качестве индикатора [238].

2. Методы, основанные на осаждении и комплексообразовании

а. Титрование бромидов раствором нитрата серебра с применением адсорбционных индикаторов

В качестве адсорбционных индикаторов применяют флюоресции [28, 114], эозин, бензидин-ацетат [240], бромтиоловый синий, анилиновый красный, копко красный, тиофлавин [114], резорцинол янтарной кислоты и их бромпроизводные [115], дихлорфлюоресции [116], N-метилдифениламин красный [241] и другие [114]. Описаны условия их применения.

б. Титрование бромидов по Фольгарду [5, 113, 121, 123, 242, 243—246]

в. Титрование бромидов азотокислой окисью ртути

В качестве индикаторов применяют нитропруссид натрия [28, 248], бромфеноловый синий [247], дифенилкарбазон [249, 250—252]. Условия определения описаны.

г. Титрование бромида азотокислой закисью ртути

В качестве индикатора применяют ализарин, сульфокислый натрий [253], бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный [254].

II. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДОВ

Колориметрическое определение иодидов основано на способности иода, выделенного из иодида при помощи окислителя, давать окрашенные растворы с некоторыми органическими соединениями. Окраска исследуемого раствора определяется в колориметре или сравнивается

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 107

с окраской ряда растворов с точно известной концентрацией иода, прошедших такую же обработку, как и анализируемый раствор.

а. Окислители, применяемые для освобождения иода из растворов иодида

Нитрит натрия или калия в сернокислой среде [3, 37, 130—132, 138, 142—145, 148, 151, 154, 157], в солянокислой среде [152] и в уксусно-кислой среде [158]; бром [135]; перманганат калия в кислой среде [150]; перекись водорода в ацетатном буферном растворе [155]; нитрозил — серная кислота [161]; иодат калия в кислой среде [162]; бихромат в центральной или слабокислой среде [165]; смесь гидроокиси амина и сульфаниловой кислоты [167, 168].

Кроме непосредственного окисления иодида до свободного иода применяют следующий прием.

Иодид окисляют в иодат, а затем, прибавляя иодистый калий к кислому раствору, получают свободный иод, который колориметрируют. При этом для окисления иодида в иодат применяют бромную воду [133, 157, 160], хлорную воду [133] или перманганат калия [139, 141].

б. Органические реагенты, образующие с иодом окрашенные соединения или окрашенные растворы

Растворимый крахмал — интенсивность синей окраски иода с крахмалом определяют сравнением со шкалой стандартных растворов [130—136, 138, 140], в колориметре [137] или спектрофотометром [139, 141]. Хлороформ — интенсивность розово-фиолетового окрашивания иода в хлороформе определяют сравнением со шкалой стандартных растворов [3, 142, 144, 145, 147, 149, 151, 156, 158]. Четыреххлористый углерод — интенсивность окраски определяют, пользуясь шкалой растворов [37, 144, 150, 153, 154, 156]; сероуглерод — также [142, 146, 148, 157]; бензин — также [143]. Некоторые исследователи, измеряя интенсивность окраски, вместо шкалы пользуются фотометром [153, 156]. Нафтиламин дает с иодом красную окраску, интенсивность которой определяется в фотометре [167, 168]; флюoresценция дает с иодом розовое окрашивание, которое определяется в фотоколориметре [163].

В качестве окрашивающих иодом веществ для колориметрии применяют также тиофлюoresценции [164] и циклогексан [165].

Кроме того, для колориметрического определения используют: окраску водного раствора иода, интенсивность которой определяют сравнением со шкалой [160, 161] или в фотоколориметре [159, 162]; красную окраску, образующуюся при взаимодействии избытка окислителя — соли трехвалентного железа с роданистым аммонием — после предварительного удаления свободного иода кипячением [166]; скорость исчезновения желтой окраски сульфата церия — в зависимости от каталитического действия иода при восстановлении сульфата церия мышьяковистой кислотой [169—175].

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДОВ

Методы основаны на применении органических соединений, дающих окрашенные производные со свободным бромом, выделенным из раствора бромида при помощи окислителя.

Полученная окраска определяется в колориметре или сравнивается со шкалой стандартных растворов, которые прошли такую же обработку, как и анализируемая жидкость, и содержат известное количество бромида.

a. Окислители, применяемые для освобождения брома из раствора бромида

Смесь хромовой и серной кислоты [176, 177, 185, 259, 260, 267, 268, 276, 277, 279, 282, 283, 285, 286, 288, 290—293]; хлорамин в ацетатном буферном растворе [262, 264, 266, 296]; перманганат калия в сернокислом растворе [268, 269, 276]; персульфат калия в сернокислом растворе [274, 281, 289]; хлорная вода [273, 284, 287, 297, 300]; бромат калия в сернокислом растворе [298, 301].

б. Органические реагенты, образующие с бромом окрашенные производные

Флюоресцеин, образующий бромопроизводное, окрашенное в красный цвет [176, 177, 255—266].

Фуксин, обесцвеченный бисульфитом, образующий с бромом соединение, окрашенное в фиолетовый цвет [268—275]; фуксин, обесцвеченный серной кислотой, бромопроизводное которого, растворенное в хлороформе, сообщает последнему свою фиолетовую окраску [185, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 285, 286, 288, 290—294]; фуксин, обесцвеченный серной кислотой, бромопроизводное которого, растворенное в изоамиловом спирте, сообщает последнему свою окраску [284, 287]; феноловый красный, образующий краситель типа бромфенолового синего, дающий переходную от желтого до лилово-синего окраску [295, 296]; розалиниловое основание, бромопроизводное которого при растворении в алкогольном растворе бензила, сообщает последнему красно-пурпуровую окраску [289], причем интенсивность окраски определяют в фотоколориметре; четыреххлористый углерод, которому при растворении бром сообщает свою окраску, определяемую в фотоэлектрическом колориметре [154, 297, 298].

Кроме того, для колориметрического определения используют окраску водного раствора брома, интенсивность которой определяют в фотоколориметре [299, 300]; окраску раствора, возникающую при взаимодействии бромида с хлорным золотом [301—309], причем определение окраски иногда производят в фотометре [309].

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Потенциометрия

Потенциометрические методы позволяют вести определение бромидов и иодидов без предварительного разделения их.

Для титрования применяют растворы нитрата серебра или некоторых окислителей.

Нитрат серебра применяют для титрования растворов, содержащих иодид и бромид [113, 314, 315], бромид и хлорид [113, 312—314], иодид, бромид и хлорид [316, 317], а также для растворов, содержащих только иодид [310, 311].

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 109

Гипохлорит калия применяют для титрования иодида в присутствии бромида и хлорида [318]; иодида и бромида в присутствии больших количеств хлорида [320, 322]; бромида в присутствии большого количества хлорида [321, 323] и бромида в растворах, содержащих хлористый магний и углекислый калий и натрий [319].

Гипохлорит кальция применяют для титрования иодида [324]. Из других окислителей применяют перманганат калия — для титрования бромида [327] и иодида в присутствии большого количества бромида и хлорида [28, 113]; бромат калия — для титрования бромида в присутствии большого количества хлорида [328]; иодат калия — для титрования иодида [329].

Кроме того, потенциометрическое титрование применяют для определения бромидов и иодидов в растворах, содержащих свободные бром и иод, а также их кислородные соединения.

При этом раствор, содержащий свободный бром и бромид, последовательно титруют анилином и раствором гипохлорита калия [325], а раствор, содержащий свободный бром, бромид и бромат, последовательно титруют анилином, раствором бромата калия и раствором гипохлорита калия [326]; раствор же, содержащий свободный бром и бромат [330], и раствор, содержащий свободный иод [331], титруют раствором тиосульфата натрия.

2. Полярография и амперометрия

Определяют со ртутным капельным электродом бромид в растворе хлорида [332], бромид и иодид в растворах, содержащих один из этих анионов или оба вместе [333]; бромид и иодид на фоне различных солей [334].

Определяют с твердыми платиновыми электродами бромид [336]; хлорид, бромид и иодид [335]; иодид [337].

3. Прочие методы

Электрохимический метод определения малых количеств свободного иода в растворе, основанный на его деполяризующем действии [338].
Кулонометрическое определение ионов хлора, брома и иода [339].

IV. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**1. Фотометрическое титрование**

Титрование податом иодида в кислом растворе [340].

Титрование раствором азотнокислого серебра иодида, бромида и хлорида [341], иодида и бромида [342], иодида и хлорида [343], йодида [343].

2. Спектрохимические определения [344—349]**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Судя по рассмотренным данным, имеющимся в литературе, наиболее подходящими методами для гидрохимического анализа являются объемные иодометрические методы, основанные на окислении иодидов и

бромидов в иодаты и броматы. Именно эти методы и применяются главным образом в работах советских авторов.

Указанными методами можно определить очень малые количества иодидов и бромидов с большой точностью. Так, например, Б. А. Скокинцев [43] достаточно правильно определяет от 2 до 10 γ иод-иона в присутствии 20 мг бром-иона и 500 мг хлор-иона. М. А. Драгомирова [70] определяет иод-ион в количестве нескольких гамм и десятых долей гаммы с точностью 3—5%. В. Л. Хухия [67] определяет 5—10 γ бром-иона и иод-иона в растворах чистых солей с точностью 1,5%. Л. С. Селиванов [85] определяет в растворах чистых солей от 0,5 до 100 γ бром-иона, при этом ошибка определения для оптимальных количеств (20—50 γ) не превышает 2—3%. Е. С. Бурксер [81] определяет от 2 до 100 γ бром-иона в отсутствие иод-иона с точностью от —2,0 до +2,6%; в опытах с искусственными смесями бромистого и иодистого калия, содержащих от 0,5 до 20 γ иод-иона и 1,0 до 20,0 γ бром-иона, с точностью, зависящей от порядка содержания их. Ф. П. Зоркин [220] определяет малые количества бром-иона в присутствии больших количеств хлор-иона с точностью около 1%; Кольтгоф и Вутци [222] определяют бром-ион в присутствии большого количества хлор-иона в 10 мл 0,001 м. раствора с точностью $\pm 1,0\%$. Броди и Фридман [225] определяют от 0,06 до 2,0 мг бромида в тканях и биологических жидкостях с ошибкой менее 1,0%, и т. д.

Наряду с указанными выше объемными методами для микроопределения иодидов и бромидов применяются колориметрические методы.

Так, например, П. А. Кашинский [130] впервые предложил применить подокрахмальную реакцию для количественного определения от 25 до 100 γ иод-иона в воде и рапе.

Другие органические реакции позволяют определить еще меньшие количества иод-иона. Так, С. В. Бруевич и О. П. Опарина [151] определяют иод-ион в водах Москвы в количестве нескольких гамма, Фелленберг [3] — в количестве 0,1—0,2 γ . Ган [262] определяет бром-ион в количествах от 0,1 до 2,0 γ наряду с тысячекратным количеством хлор-иона: в наиболее благоприятных условиях, когда количество бром-иона более 2,0 γ , автор достигает точности 5—10%. Ольцинская [283] определяет от 10 до 40 γ бром-иона в биологических веществах с точностью 3,4—4,0%. В. В. Васильев [288] определяет те же количества бром-иона, что и Ольцинская, в воде Японского моря с точностью 5—8%. Штейнгер и Кольтгоф [295] определяют 5—10 γ бром-иона с точностью до 5% и 2,5 γ с точностью до 10%.

Приведенные примеры и другие данные, имеющиеся в литературе, указывают на возможность применения колориметрических методов при гидрохимическом анализе. Однако они имеют ряд недостатков, которые делают их применение менее надежным, чем применение объемных методов.

К таким недостаткам относится влияние большего числа различных факторов на чувствительность и характер колориметрического определения.

В качестве примера могут служить некоторые наиболее распространенные колориметрические реакции, как подокрахмальная реакция, чувствительность которой, по данным И. М. Коренмана [350], П. А. Кашинского и Е. И. Воструховой [131] и др., влияет содержание иодистого калия и кислоты, их соотношение, присутствие различных солей (особенно хлоридов), температура, объем и высота столба раствора. На получение розовой окраски иода с хлороформом или четыреххлористым углеродом, по данным Рейта [37], влияет присутствие посторонних солей, и даже в чистых растворах получаются не очень точные результаты. На появление фиоле-

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 111

товой окраски бромпроизводного розалишина, полученного при действии брома на фуксии, обесцвеченный серной кислотой, с хлороформом (реакция Денике—Шелля), как показали исследования Ольцикской [283], подтвержденные В. В. Васильевым [288], влияет не только количество брома в растворе и присутствие посторонних солей, но и порядок прибавления реактивов, их дозировка и особенно время соприкосновения окислителя с исследуемым раствором.

Несмотря на точное выполнение всех условий определения, обычно не удается получить строго повторяющихся результатов, в чем мы также убедились при выполнении предварительных опытов по колориметрии с растворами чистых солей иодистого и бромистого калия.

На основании имеющегося в литературе материала и своих предварительных опытов с растворами чистых солей иодистого и бромистого калия мы остановились для дальнейшего изучения условий определения бромида и иодида при гидрохимическом анализе на иодометрическом методе их определения с предварительным их превращением в бромат и иодат.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lang. Z. anorg. allg. Chem., 1922, 122, 335.
2. G. Fresenius. Цит. по Reith. Biochem. Z., 1929, 216, 249.
3. Th. Fellenberg. Ergebn. das Physiol., 1926, 2.
4. Buntselwan. Russ., 1934, 36, 391; C. A., 1938, 3300.
5. J. Bellucci. Gazz., 1934, 64, 688—695; Гидрохимические материалы, 1939, 11, 275.
6. S. Miholic. W. P. S. casopis vodnu plinsku sanit. tehniku, 1936, 2, 191; C. A., 1937, 31, 5714.
7. J. Clepp. Jr. Soap. Perfumery Cosmetics, 1936, 531; C. A., 1936, 30, 7888.
8. Н. Ивекович. Z. Dančević. Arh. Hemiju Farmaci, 1936, 10, 51—53; Гидрох. мат., 1940, 12, 188.
9. Ф. В. Копанев и Н. Н. Козушко. Грозненский нефтяник. 1937, 7, № 6, 23.
10. П. А. Смирнов. Журн. прикл. химии, 1940, 13, 1718—1721; Хим. реф. ж., 1941, 4, 6, 67.
11. П. А. Смирнов и А. П. Синеговская. Журн. прикл. химии, 1940, 13, 1718—1921.
12. J. Bellucci. Ann. Chim. appl., 1949, 39, 54—55; C. A., 1949, 8419d.
13. Vincent J. Pharmac. Chim., 1900, 10, 481.
14. Richard J. Pharmac. Chim., 1902, 16, 207.
15. H. Dietz u. B. M. Margosches. Chem. Ztg., 1904, 28, 1191; Цит. по Ф. Тредвелл. Количественный анализ, т. II, 2, 163. М.—Л., 1930.
16. Schirmer. Arch. Pharm., 1912, 250, 448. Цит. по И. М. Колтогоф. Объемный анализ, т. II, 380. Л., 1932.
17. И. М. Колтогоф. Объемный анализ, т. II, Л., 1932, стр. 377, 382.
18. J. Colse Bul. Soc. pharm. Bordeaux, 1936, 74, 18; C. A., 1936, 6509.
19. P. Karsten. Pharm. Weekblad, 1936, 73, 1658; C. A., 1937, 1322.
20. F. Gelebardt. Ann. pharm. frang., 1948, 6, 521; C. A., 1949, 8096a; F. Gelebardt. Ann. pharm. frang., 1949, 7, 40—42; C. A., 1949, 8961.
21. Ф. Тредвелл. Объемный анализ, т. II, в. 2, М., 1930, стр. 124, 163.
22. W. F. Reindollar. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1937, 20, 572; C. A., 1938, 306.
23. B. Foresti. Ann. Chim. appl., 1942, 32, 224; C. A., 1943, 1538.
24. E. Freeman. J. Ass. off Agric. Chemists, 1942, 25, 833; C. A., 1943, 579.
25. J. B. Fullerton, W. I. Watkins a. C. L. Graham. J. Am. Pharm. Assoc., 1938, 27, 147; C. A., 1938, 7669.
26. T. Touplain. Analyse générale des eaux, 1922, 128; цит. по Г. В. Хлопину. Методы санитарных исследований, т. I, Л., 1932, стр. 2, 146.
27. Z. W. Andrews. J. Am. Soc., 1903, 756; C. A., 1937, 625.
28. И. М. Колтогоф. Объемный анализ, т. II. Л., 1932, стр. 2, 233—235, 237, 261, 289, 449, Л., 1932.

29. L. Michiels, B. Tougarinoff. J. Pharmac. Belgique, 1933, 15, 845; Гидрох. мат., 1938, 10, 309.
30. W. Reindollar. J. Am. Pharm. Ass., 1935, 24, 756—758; C. A., 1935, 8232.
31. И. М. Коренман и З. А. Айбров. Зав. лаб., 1936, 5, 748.
32. R. Lang. Z. anal. Ch., 1936, 106, 12; C. A., 1936, 7060.
33. A. Mutshin. Z. anal. Ch., 1936, 106, 1; C. A., 1936, 7061.
34. B. S. Alstot. J. Am. Pharm. Ass., 1940, 29, 227; C. A., 1940, 4232.
35. Bugarszky u. Hognath. Z. anorg. allg. Ch., 1909, 63, 184; И. М. Колтогоф, т. II, Л., 1932, стр. 567.
36. E. C. Kendall. J. Am. Chem. Soc., 1912, 34, 894.
37. J. Reit. Bioch. Z., 1929, 216, 249.
38. I. A. Hojer. Bioch. Z., 1929, 205, 273.
39. A. Maughofer u. J. Wasitzky. Bioch. Z., 1929, 204, 62.
40. E. Glimm u. J. Isenbruch. Bioch. Z., 1929, 207, 368.
41. J. H. van der Meulen. Chem. Weekbl., 1930, 27, 558.
42. Б. А. Скопинцев и Л. А. Михайловская. Труды Гос. океанографич. ин-та, 1933, 3, № 3, 79.
43. Б. А. Скопинцев. Журн. прикл. химии, 1933, 2, 367.
44. H. J. Perkin. Biochem. J., 1933, 27, 1078.
45. J. F. Sadusk u. E. G. Ball. Ind. Eng. Ch., 1933, 5, 386; C. A., 1934, 69.
46. H. J. Perkin, B. Brown a. J. Lang. Can. Med. Assoc., 1934, 31, 365; C. A., 1934, 675.
47. J. Straub. Z. anal. Ch., 1934, 97, 259; C. A., 1936, 5559.
48. J. Goldberg. Mikrochem., 1934, 14, 161; C. A., 1934, 2645.
49. T. Rappoport a. H. Engelberg. Mikrochemie, 1934, 16, 1; C. A., 1935, 77.
50. R. Viollier a. E. Iselin. Mitt. Lebensm. Hyg., 1935, 26, 62; C. A., 1935, 6659.
51. M. L. Jean. Bul. Soc. chim., 1935, 2, 605; C. A., 1935, 3626.
52. H. Halvorson. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1935, 18, 335; C. A., 1935, 6967.
53. B. L. Andrew a. J. L. Monden o. Analyst, 1935, 60, 80; C. A., 1936, 698.
54. И. Орлов и Т. Каганова. Хим. фарм. пром., 1935, 1, 44; C. A., 1936, 1687.
55. Mc. Kean. Analyst, 1936, 61, 11; C. A., 1936, 1687.
56. H. Doering. Klin. Wochschr., 1935, 15, 1010; C. A., 1938, 7951.
57. Spitzer. Ind. Eng. Ch., 1936, 8, 465; C. A., 1937, 6279.
58. А. П. Виноградов и Г. Г. Бергман. Труды ВНИРО, 1938, 7.
59. Z. Olyupina a. T. Banapal. Probl. Endokrinol., 1938, 3, № 2, 126; C. A., 1942, 2012.
60. T. Tomescu. Bull. Soc. Stinte. Farm. Romania, 1933, 3, 55; C. A., 1939, 2071.
61. Th. Leipert. Microchemie Acta, 1938, 3, 73; C. A., 1938, 3297.
62. А. П. Виноградов. Тр. биох. лаб., 1939, 5, 19, 50 и 1938, 97.
63. F. Johnson a. E. Frederick. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1940, 23, 688; C. A., 1941, 224.
64. P. Block a. Z. Waters. J. Am. Pharm. Ass., 1945, 34, 192; C. A., 1945, 4562.
65. B. Rasmussen a. Bjerresa. Fette u. Seifen, 1941, 48, 406; C. A., 1943, 2300.
66. A. Lacourt a. Ch. F. Chang. Bul. Soc. chim. Belg., 1941, 50, 115; C. A., 1943, 2304.
67. В. Л. Хукия. Тр. Тбилисск. гос. ун-та им. Сталина, 1941, 20.
68. W. Geilmann a. H. Barttlingek. Mikrochemie ver Mikrochim. Acta, 1942, 30, 217; C. A., 1943, 3696.
69. R. A. Osborn, A. B. Mix a. L. L. Ramsey. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1943, 26, 440; C. A., 1943, 6210.
70. М. А. Драгомирова. Тр. биох. лаб., 1944, 7, 5; Методы определения микроэлементов. М.—Л., 1950, стр. 23.
71. Е. В. Межинская. Тр. биох. лаб., 1944, 7, 26.
72. М. И. Каргер, В. В. Чапыжников. Тр. биох. лаб., 1944, 7, 51.
73. М. И. Каргер, К. Н. Жукова, Е. Н. Родзиван. Тр. биох. лаб., 1944, 7, 42.
74. H. Lindholm. Arch. Pharm. Chemie, 1945, 52, 305; C. A., 1948, 5490.
75. E. Unionius. Acta Chir. Scand., 1946, 93 Suppl., 106, 126; C. A., 1946, 4757.
76. A. Lacourt a. A. Timmermans. Anal. Chim. Acta, 1947, 1, 140; C. A., 1949, 67.
77. E. Kahan a. H. Rasch. Bul. Soc. chim. France, 1950, 147; C. A., 1950, 5264.

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 113

78. L. W. Winkler. Z. angew. Ch., 1915, 28, 496; Гидрохимические материалы, 1917, 3, 8—9.
79. J. Ichswaibold. Z. anal. Ch., 1929, 78, 161; цит. по И. М. Корепману. Количественный микрохимический анализ. Л., 1936, стр. 108.
80. O. Broadlie. Tids. Kjemi. Bergesen, 1936, 16, 55; С. А., 1936, 7760.
81. Е. С. Бурксер и В. В. Бурксер. Журн. прикл. химии, 1937, 10, № 12, 2153.
82. E. Schulek. Ann. Chim. Acta, 1948, 2, 74; С. А., 1949, 65.
83. J. Dunn. Analyst, 58, 211; Журн. прикл. химии, 1928, 14, 735.
84. H. J. Van-Gilfen. Pharmac. Weekblad, 1933, 70, 910; С. А., 1934, 3433.
- 84а. F. Reimers. Z. anal. Ch., 1940, 118, 399; С. А., 1940, 3777.
85. Л. С. Селиванов. Тр. биогеох. лаб., 1946, 8, 5.
86. H. Caron a. D. Raquet. Chim. anal., 1948, 30, 88; С. А., 1948, 3698.
87. W. Roth. Pharmacie, 1950, 5, 68; С. А., 1950, 5267.
- 87а. Baubigny et Rivals. C. r., 1904, 137, 927.
88. J. Buchholz. Arch. exper. Pathol. u. Pharm., 1917, 81, 289; цит. по И. М. Корепману. Количественный микрохимический анализ. Л., 1936, стр. 111.
89. H. v. Boden. Bioch. Z., 1925, 161, 401; цит. по И. М. Корепману. Количественный микрохимический анализ. Л., 1936, стр. 111.
90. E. Jochmann. Bioch. Z., 1928, 194, 454; цит. по И. М. Корепману. Количественный микрохимический анализ. Л., 1936, стр. 111.
91. Th. Fellenberg. Mikrochemie, 1929, 242; ЖХП, 1929, 13, 976.
92. W. Romap. Bioch. Z., 1929, 207, 416; цит. по И. М. Корепману. Количественный микрохимический анализ. Л., 1936, стр. 111.
93. P. Gérard et M. Raupet. C. r. Soc. de biol., 1932, 109, 1329.
94. B. Grook. Bioch. Z., 1934, 270, 291; С. А., 1934, 5005.
95. I. Bellucci a. R. Vigni. Gazz., 1934, 64, 634; С. А., 1935, 2190.
96. I. Bellucci. Gazz., 1934, 64, 688; С. А., 1935, 2114.
97. W. Reindollar. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1935, 18, 546; С. А., 1936, 244.
98. А. Н. Петрова. Проблемы эндокринологии, 1938, № 3—4, 84; С. А., 1941, 1077.
99. D. S. Riggs a. E. B. Man. J. Biol. Chem., 1940, 1934, 193; С. А., 1940, 5476.
100. H. White a. D. Rolf. Proc. Soc. Expl. Biol. Med., 1940, 43, 1—7, С. А., 1940, 2006.
101. C. R. Clark a. J. H. Jones. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1942, 25, 755; С. А., 1942, 6941.
102. H. Spector a. T. S. Hamilton. J. Biol. Chem., 1945, 161, 127; С. А., 1946, 2487.
103. A. Horeau. C. r., 1945, 220, 89; С. А., 1946, 1752.
104. R. Crismer. C. r. Soc. biol., 1946, 140, 818; С. А., 1947, 5162.
105. J. C. de Jong a. J. B. Lenstra. Pharm. Weekblad, 1948, 83, 161; С. А., 1948, 5076.
106. L. Bergengfors a. G. Schill. Svensk. Farm. Tid., 1949, 53, 219; С. А., 1949, 6539.
107. Uzumasa a. Miyake. J. Chem. Soc. Japon, 1933, 54, 1045; С. А., 1934, 985.
108. R. Usel. Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie, 1933, 5, 383; Гидрохимические материалы 1938, 10, 310.
109. E. J. Kocsis. Z. anorg. allg. Ch., 1935, 221, 318; С. А., 1935, 2476.
110. E. J. Kocsis a. J. Kukcsar. Acta Lit. Sci. Regial Univ. Hung. Francisco-Josephinac, Seet Chem. Mineral Phys., 1937, 5, 178; С. А., 1938, 2051.
111. А. М. Гальперин. Фармация, 1940, № 2—3, 7; ХРЖ, 1940, № 9, 51.
112. А. J. Веггу. Analyst, 1939, 64, 112; С. А., 1939, 2843.
113. И. Е. Орлов. Бюлл. НИХФИ, 1931, № 6; Методы анализа рапы, буровых вод и контроль производства брома и иода. М., ГОНТИ, 1939, стр. 87, 123.
114. E. A. Kocsis, G. U. Zador, J. F. Kallos. Z. anal. Ch., 1943, 126; 138; С. А., 1944, 38, 699.
115. Ram. Charon Mehrotra. J. Indian Chem. Soc., 1948, 25, 519; С. А., 1949, 7369.
116. J. Grodsky. Anal. Ch., 1949, 21, 1551; С. А., 1950, 4823.
117. E. Rupp a. O. Lemme. Z. anal. Ch., 1934, 97, 190; С. А., 1934, 4685.
118. J. C. de Jong. Pharm. Weekblad, 1937, 74, 608; С. А., 1938, 3292.
119. Bernardo Lungo. Atti Acad. Sci. Torino, class sci fis nat., 1938, 73, 428—430; С. А., 1939, 5769.
120. В. Д. Попомарев. Зав. лаб., 1940, 9, 299.

121. F. Buscarons Ubeda a. P. Nir. Puig. Anales fis y quim., 1945, 41, 518; C. A., 1947, 4062.
122. A. D. Powell a. E. A. Taylor. Quart J. Pharm. Pharmacol., 1947, 20, 373; C. A., 1948, 1384.
123. M. Pesez a. P. Poirier. Bull. Soc. chim. France, 1948, 379, C. A., 1948, 6269.
124. J. Chauveaux. Bull. Soc. chim. France, 1949, 613; C. A., 1950, 4372.
125. V. Stanek a. T. Nemez. Chem. obzor., 8, 21, 1933; Гидрохимические материалы, 1936, 9, 181.
126. J. V. Dubsky a. J. Trtilek. Mikrochemie, 1934, 15, 95; C. A., 1934, 6389.
127. A. Jilek a. G. Koudela. Collection Czechoslov. chem. Commun., 1937, 9, 265; C. A., 1937, 8436.
128. H. R. Mellearly. Ind. Eng. Ch., 1942, 14, 31; C. A., 1942, 989.
129. J. Trtilek. Chem. Listy, 1944, 38, 128—34; C. A., 1945, 5760.
130. П. А. Кашицкий. Гидрохимические материалы, 1915, 1, 62.
131. П. А. Кашицкий и Е. И. Вострухова. Гидрохимические материалы, 1928, 4, 96.
132. П. Кашицкий и И. Славский. Методы химического анализа соленой воды и озерной грязи. Л., ГОНТИ, 1931, стр. 9.
133. Peter P. T. Sah. Science Repts. Natl. Tsinghua Univ., A 2, 1933, 105—28; C. A., 1934, 65.
134. H. O. Woodard. Ind. Eng. Ch., 1934, 6, 331; C. A., 1934, 6389.
135. Fa-Wu Chong u. H. Wang. J. Chinese Chem. Soc., 1935, 3, 338; C. A. 1935, 7220.
136. Дж. Г. Иоу. Колориметрия. М., 1935, стр. 573.
137. J. Sendroy. J. Biol. Chem., 1939, 130, 605; C. A., 1934, 9346.
138. K. L. Waters a. G. D. Beal. J. Am. Pharm. Ass., 1945, 34, 296; C. A., 1946, 982.
139. W. G. Gross, L. K. Wood a. J. S. Mc. Hargue. Anal. Ch., 1948, 20, 900; C. A., 1949, 1685.
140. P. Arthur, T. E. Moore a. J. Lambert. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 3260, C. A., 1950, 970.
141. T. G. Haustan. Ann. Chim. 1950, 22, 493; C. A., 1950, 5264.
142. A. Gautier. C. r., 1899, 1069.
143. Г. Г. Уразов. Бакинские подные озера. Материалы для изучения естественных производительных сил России, изд. комиссии при Российской Академии Наук, 1919, 29.
144. J. F. Mc. Clendop. J. Biol. Chem., 1924, 60, 289.
145. Г. В. Хлопин. Методы санитарных исследований. Л., 1932, в. 1, 2, стр. 148.
146. Arao Itano. Ben. Ohara Inst. Landw. Japan, 1933, 6, 53; C. A., 1936, 3687.
147. P. Ausschnaiter. Scienza farm., 1933, 1, 16; Chim. et ind., 31, 623; C. A., 1934, 3525.
148. J. S. Hargreaves, D. W. Young a. R. K. Calfee. Ind. Eng. Ch., 1934, 6, 318; C. A., 1934, 6389.
149. C. H. Badger. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1935, 18, 392; C. A., 1935, 7221.
150. A. C. Bose a. K. N. Bagchi. Analyst, 1935, 60, 80; C. A., 1935, 2476.
151. С. В. Бруевич и О. Н. Опарина. Гидрохимические материалы, 1938, 10, 239.
152. Ernst Müller a. Walter Stumpf. Z. anal. Ch., 1939, 118, 90; C. A., 1940, 2974.
153. A. E. Mix. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1942, 25, 59; C. A., 1942, 6442.
154. Kadzuo Kuroda. Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res., 1942, 39, 378; C. A., 1947, 6357.
155. Alberto J. Liacer. Anales assoc. quim. argentina, 1946, 34, 57; C. A., 1948, 839.
156. M. JI. Кулепок. Журн. анал. химии, 1949, 4, 4, 248.
157. A. Stettbacher. Mitt. Lobensm. Hig., 1950, 41, 97; C. A., 1950, 7462.
158. J. Bellucci. Ann. Chem. applicata, 1949, 39, 54—55; C. A., 1949, 8419.
159. J. Flox, I. Pitesky a. Alvining. J. Biol. Chem. 1942, 142, 147; C. A., 1942, 2282.
160. A. C. Corcoran a. Irvine H. Page. J. Lab. Clin. Med., 1943, 93, 1514; C. A., 1945, 1187.
161. W. H. Aldridge. Analyst, 1945, 70, 474, C. A., 1946, 1420.
162. T. Sabon. Ann. farm. fran^ç., 1947, 5, 147, C. A., 1948, 722.
163. V. Harley. Ann. farm. fran^ç., 1947, 5, 81, C. A., 1948, 42.
164. P. Dubouloz, M. F. Monge-Hedde a. J. Fondarai. Bull. Soc. chim. France, 1947, 898; C. A., 1948, 4492f.

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 115

165. G. Z. Levenson. J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 198; C. A., 1948, 47c.
 166. С. Смирнов. Бюлл. Хим. об-ва им. Менделеева, 1940, 9, 13.
 167. G. Endres a. L. Kaufman. Z. physiol. Chem., 1936, 243, 144; C. A., 1937, 677.
 168. B. Rogina a. M. Urch. Horvat. Archiv Chem., 1948, 20, 130; C. A., 1950, 5264.
 169. E. B. Sandell a. I. M. Kolthoff. Microchem. Acta, 1937, 1, 9—25; C. A., 1937, 5714.
 170. Albert. L. Chaney. Ind. Eng. Chem., 1940, 12, 179; C. A., 1940, 4094.
 171. H. S. Strickler a. E. W. Strickler. Endocrinology, 1945, 37, 220; C. A., 1946, 104.
 172. A. Taurog a. L. Chaikoff. J. Biol. Chem., 1946, 163, 313; C. A., 1946, 4097.
 173. I. Ehrlen. Svensk. Farm. Tids., 1947, 51, 525; C. A., 1948, 6269.
 174. S. B. Barker. J. Biol. Chem., 1948, 173, 715; C. A., 1948, 5071.
 175. J. W. Thomas, L. A. Shinn, H. G. Wiseman a. L. A. Moore. Anal. Ch., 1950, 22, 726; C. A., 1950, 7184.
 176. Baubigny C. r., 1903, 136, 1198; 1904, 138, 85; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
 177. Labat. Bull. Soc. Chim., 1911, 9, 393; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
 178. Clausmann. Bull. Soc. Chim., 1911, 9 (4), 188.
 179. W. F. Baughman a. W. W. Skinner. J. Ind. Eng. Chem., 1919, 11, 954.
 180. F. Hibbard. Ind. Eng. Chem., 1926, 18, 57.
 181. R. Hofmann. Pharm. Zentralhalle, 1930, 71, 18; цит. по Olszyska [283].
 182. Bobtelsky. Z. anorg. Ch., 1930, 189, 196, and Rososkaja-Roseinskaja. Z. anorg. Ch., 1931, 199, 283; цит. по Yates. Bioch. J., 1933, 27, 1763 [186].
 183. Evans. Analyst, 56, 590; цит. по E. D. Yates. [186].
 184. F. Vieböck. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1932, 65, 493; цит. по E. D. Yates.
 185. Touplain. Analyse général des eaux, 1922, 128; Г. В. Хлонин. Методы санитарных исследований. Л., 1932, п. 2, стр. 149, 150.
 186. E. Yates. Biochem. J., 1933, 27, 1763.
 187. Francis a. Hawley. Biochem. J., 1933, 27, 1545.
 188. E. Conway a. J. Ch. Flood. Biochem. J., 1936, 30, № 4.
 189. JI. C. Селиванов. Тр. Биогех. лаб., 1939, 5, 123.
 190. II. E. Runyon a. R. Rankin. Trans. Kansas Acad. Sci., 1940, 43, 235.
 191. P. Z. Kapoor, M. K. Verma a. B. D. Khosla. Ind Eng. Chem., 1942, 14, № 2, 157.
 192. Berglund. Z. anal. Ch., 1885, 24, 184.
 193. Wünsche. Arch. Exp. Path. u. Pharm., 1919, 84, 324; цит. по Guillau-mine et Mercjowsky. Bull. Soc. chim. biol., 1935, 17, 3, 485 [282].
 194. Appelmanns. Arch. intern. de pharmacodyn. et de thérapie, 1926, 31, 231; цит. по L. Olszyska [283].
 195. M. A. B. Toxopeus. Arch. Exp. Path. u. Pharm., 1930, 149, 263; Leipert. Mikrochim. Acta, 1938, 3, 147.
 196. А. Г. Байчиков. ЖХП. 1931, 8, № 15—16, 54.
 197. Möller. Bioch. Z. 1932, 245, 82; Leipert. Mikrochim. Acta, 1938, 3, 147.
 198. S. H. Bertram. Bioch. Z., 1933, 266, 417; C. A., 1934, 726.
 199. Hartner. Z. physiol. Ch., 1933, 214, 179, цит. по Yates [186].
 200. Hartner. Z. anal. Ch., 1934, 15, 195; C. A., 1935, 193.
 201. Meloche a. Willard. J. Ind. Eng. Ch., 1922, 14, 422; цит. по Kapoor, Verma a. Khosla [191].
 202. R. Lang. Z. anorg. allg. Ch., 1925, 75, 144.
 203. F. W. Edwards, H. R. Nanjia a. E. W. Parkes. Analyst, 1936, 61, 743; цит. по Kapoor, Verma a. Khosla [191].
 204. М. Я. Шапиро. Гидрохимические материалы, 1938, 10, 277.
 205. Baubigny a. Riwal. C. r., 1897, 124, 859; цит. по Kapoor, Verma a. Khosla [191].
 206. Bugarsky. Z. anorg. allg. Ch., 1895, 10, 387; цит. по И. М. Колт-гофу, т. II, Л., 1932, стр. 383.
 207. I. M. Kolthoff. Z. anal. Ch., 1921, 60, 405.
 208. A. J. Berry. Analyst, 1939, 64, 190; C. A., 1939, 3293.
 209. С. Н. Холмогоров и М. В. Федорова. Зав. лаб., 1941, 10, 589.

210. R. Berg. Z. anal. Ch., 1926, 69, 1, 342, 369; цит. по И. М. Колътгофу, т. II, л., 1932, стр. 454.
211. A. Denoël. J. Pharm. Belg., 1940, 22, 179; цит. по Кауриг, Vergma a. Khosla [191].
212. C. И. Сходцев. Журн. прикл. химии, 1933, 6, № 5, 991.
213. Н. В. Кондырев. Журн. прикл. химии, 1939, 12, 4, 618.
214. И. Е. Орлов. Методы анализа рапы, буровых вод и контроль производства брома и иода. М., ГОНТИ, 1939, стр. 97.
215. W. Roman. Bioch. Z., 1929, 207, 416—25.
216. J. H. van der Meulen. Chem. Weekblad, 1931, 28, 82.
217. Th. Leipert a. O. Watzlawek. Z. anal. Ch., 1934, 98, 113; C. A., 1934, 6393.
218. Th. Leipert a. O. Watzlawek. Z. physiol. Ch., 1934, 226, 108; C. A., 1934, 6749.
219. T. F. Dixon. Biochem. J., 1934; 28, 48; C. A., 1934, 4090.
220. Ф. П. Зоркин. Журн. прикл. химии, 1934, 7, 852.
221. I. D'Ans u. P. Höfer. Z. angew. Ch., 1934, 47, 71; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
222. I. M. Kolthoff u. H. Vutsy. Ind. Eng. Ch., 1937, 9, 75; C. A., 1937, 2123.
223. H. Doering. Z. anal. Ch., 1937, 108, 255; C. A., 1937, 3820.
224. P. Winnek a. A. Smith. J. biol. Chem., 1937, 119, 93.
225. B. B. Bodie a. M. M. Friedman. J. Biol. Chem., 1938, 124, 511; C. A., 1938, 7943.
226. Т. О. Розенкевич. Бюлл. галургии, 1939, 9, 17; Хим. реф. журн., 1940, 7, 60.
227. W. P. Ford, D. W. Kent-Jones, A. A. Maiden a. R. C. Spalding. J. Soc. Chem. Ind., 1940, 59, 177; C. A., 1940, 8071.
228. M. M. Friedman. J. biol. Chem., 1942, 144, 519; C. A., 1942, 6565.
229. H. M. Burlage. Pharm. Arch., 1942, 13, 81; C. A., 1943, 3225.
230. H. H. Willard a. A. H. A. Heyn. Ind. Eng. Chem., 1943, 15, 321; C. A., 1943, 3698.
231. W. F. Geddes. J. Ass. off. Agric. Chemists, 1948, 31, 260; C. A., 1948, 8354.
232. J. F. Alcino, A. C. Konberger a. B. Reynolds. Anal. Chem., 1949, 21, 755; C. A., 1949, 6107.
233. J. V. Wenzelsky. Z. anal. Ch., 1900, 39, 31; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
234. Z. Szabo. Anal. Chem. 1931, 24, 84; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
235. F. di Stefano. Ann. Chim. applicata, 1936, 26, 515, Гидрохимические материалы, 1941, 12, 187.
236. A. Casini. Boll. Chim. farm., 1948, 87, 207; C. A., 1949, 1286.
237. Р. В. Бузен, Ф. Тредвэлл, Голл. Курс аналитической химии. 1935, т. II, ч. II и III, стр. 146.
238. Hartwich. Bioch. Z., 1920, 107, 262; цит. по Olszyska [283].
239. П. А. Кашинский и Н. В. Веселовский. Гидрохимические материалы, 1928, 4, 104.
240. F. Burriel. Annales Soc. espan. fis. quim., 1935, 33, 692; C. A., 1936, 49.
241. H. Schäfer. Z. anal. Ch., 1949, 129, 222; C. A., 1950, 69.
242. И. Орлов, О. Кирьянова и Т. Ксенофонтова. Хим.-фарм. пром., 1933, 72; Гидрохимические материалы, 1938, 10, 309.
243. И. Е. Орлов. Хим.-фарм. пром., 1934, 5, 25; C. A., 1935, 1741.
244. Д. Попов. Хим.-фарм. пром., 1933, 164; C. A., 1934, 574.
245. H. J. van Giffen. Pharm. Weekblad, 1938, 75, 1013; C. A., 1938, 9399.
246. K. Bürgcr. Chem. Fabrik, 1940, 218; C. A., 1941, 708.
247. I. M. Kolthoff a. W. D. Larson. J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1881; C. A., 1934, 6391.
248. M. Jurecek. Collection Czechoslov. Chem. Communications, 1935, 7, 316; C. A., 1935, 7862.
249. J. Trtilek. Chem. Obzor, 1937, 12, 184; C. A., 1938, 1205.
250. H. R. Mellear. Ind. Eng. Chem., 1942, 14, 31; C. A., 1942, 989.
251. W. Kirsten. Svensk. Kem. Tid., 1945, 57, 69; C. A., 1946, 2760.
252. W. Kirsten. Mikrochemie ver Mikrochim. Acta, 1949, 34, 149; C. A., 1949, 6539.
253. R. Burstein. Z. anorg. allg. Ch., 1927, 168, 327.
254. L. F. Zombory. Z. anorg. allg. Ch., 1929, 184, 237; L. Zombory a. L. Pollak. Z. anorg. allg. Ch., 1933, 215, 255; C. A., 1934, 990.

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 117

255. F. Swarts Y. Bull. Acad. Belgique, 1889, 17, 359; Bull. d. Soc. Chim. biol., 1935, 485, № 3, XVII.
256. H. Baubigny. C. r., 1897, 125, 654; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
257. Paderie. Bol. Soc. Med. et Chir. de Pavie, 1898; цит. по Olszyska [283].
258. D. Baldie. Archives Italiennes de Biol., 1898, 29, 353; Olszyska [283].
259. A. Labat. C. r., 1913, 156, 255.
260. A. Pillat. Z. physiol. Ch., 1919, 108, 158; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
261. A. F. Pereira. Arch. Med. Legal, 1926, 1, 53; цит. по Olszyska [283].
262. Hahn. Mikrochemie, 1935, 17, 222; Гидрохимические материалы, 1939, 11, 274.
263. S. Gilde. Ann. Chem., 1935, 4, 224; C. A., 1935, 7861.
264. H. Ucko. Biochem. J., 1936, 30, 992; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
265. E. Bachmann. F. Pertini. Bol. obras. Sanit. nacion, 1939, 3, 346; C. A., 1940, 2973.
266. J. H. van der Meulen. Chem. Weekblad, 1939, 36, 702; C. A., 1940, 960.
267. R. Lorenz, E. Grau u. E. Bergheimer. Z. anorg. allg. Ch., 1924, 136, 90; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
268. L. Guarasci. Atti della R. C. delle Seinze die Torine, 1912, 47, 20, Zbl., 1912, 2, 635.
269. Wünsche. Arch. exp. Path. u. Pharm., 1919, 84, 328; цит. по Guillaumin et Merejkowsky [282].
270. A. Redonnet. Arch. exp. Path. u. Pharm., 1919, 84, 339; цит. по Guillaumin et Merejkowsky [282].
271. E. Oppenheimer. Arch. exp. Path. u. Pharm., 1921, 17, 89; цит. по Olszyska [283].
272. H. Bernhardt et H. Ucko. Bioch. Z., 1925, 155, 178; 170, 459, 1926; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
273. G. E. Batrak. Med. Exp., 1935; № 2, 100; C. A., 1936, 1687.
274. H. L. Wikoff, E. Bame a. M. Brandt. J. Clin. Med., 1939, 24, 427; C. A., 1939, 4619.
275. C. F. Müller. Ch. Analyst, 1941, 30, № 1, 15; C. A., 1941, 2441.
276. Deniges et Chelle. C. r., 1912, 155, 1010.
277. Damien. Bull. Soc. Pharm., 1920, 27, 609; 1921; 28, 37, 81, 205; цит. по Guillaumin et Merejkowsky [282].
278. Lebeau. Rapport à l'Inspection des études et expériences chimiques, 1916, 20, 200; цит. по Olszyska [283].
279. L. Chelle. Bull. de l'institut Océanographique, 1913, 260; цит. по В. В. Васильеву. Журн. прикл. химии, 1937, 7, 1296.
280. Blaignan. These Pharm., 1933; цит. по Guillaumin et Merejkowsky [282].
281. J. Frezouls. Chem. Zbl., 1934, 2, 2864; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
282. M. M. Guillaumin et B. Merejkowsky. Bull. Soc. Chim. biol., 1935, 17, № 3, 485.
283. L. Olszyska. Bull. Soc. chim. biol., 1935, 17, № 5, 855.
284. R. Indovina. Bioch. Z., 1935, 275, 268; C. A., 1935, 2568.
285. C. Lepierre. Rev. Chim. pura applicada, 1935, 10, 49; C. A., 1935, 7862.
286. L. Chelle a. G. Witte. Bull. soc. pharm. Bordeaux, 1935, 73, 179; C. A., 1936, 1506.
287. H. Kirchhof. Klin. Wochschr., 1935, 14, 1755; C. A., 1936, 3007.
288. B. B. Васильев. Журн. прикл. химии, 1937, 10; 1296.
289. Wm. J. Turner. Ind. Eng. Chem., 1942, 14, 599; C. A., 1942, 4774.
290. H. de Almeida. Anal. inst. vinho Porto, 1935, 2, № 6, 51; C. A., 1947, 2204.
291. S. Weiner. J. Chem. Education, 1947, 24, 501; C. A., 1948, 56.
292. A. Frutteto. Rev. col. farm. nacl., 1945, 12, 63; C. A., 1948, 1674.
293. A. J. Llacer. Anales assoc. Bioquim. argentina, 1946, 34, 43; C. A., 1948, 838.
294. W. Vaccarini, L. Businco a. B. Cappucci. Boll. soc. ital. Biol. sper., 1948, 24, 741; C. A., 1949, 6684.
295. V. A. Stenger, J. M. Kolthoff. J. Am. Soc., 1935, VII, 831; Гидрохимические материалы, 1939, 275.
296. P. Balatre. J. Pharm. Chim., 1936, 24, 409; C. A., 1937, 4921.
297. Sweneu a. Withrow. J. Ind. Eng. Chem., 1917, 674, 9; цит. по А. П. Виноградову [298].

298. А. П. Виноградов. Зав. лаб., 1938, 4, 426.
299. M. Lane. Ind. Eng. Chem., 1942, 14, 149; C. A., 1942, 1867.
300. J. J. Ronco. Lab. ensayo materials e invest. technol., 1947; 2, № 15, 20; C. A., 1948, 2205.
301. Walter. Z. ges. Neur. u Psycholog., 1919, 47, 380; цит. по Leipert. Mikroch. Acta, 1938, 3, 147.
302. A. Hauptmann. Klin. Wochschr., 1925, 1629, 4; цит. по Olszynska [283].
303. O. Wuth. J. Am. Med. Ass., 1927, 2013, 88; цит. по Olszynska [283].
304. W. A. Taylor. J. of. laborat. a. clin. med., 1928, 13, 495; цит. по Olszynska [283].
305. O. Wuth et A. Henneicke. Z. Neur., 1933, 145, 721, цит. по Olszynska [283].
306. H. Tod. J. Mental. Sci., 1933, 373, 79, цит. по Olszynska [283].
307. L. Rossi a. L. Policarpo. Rev. asoc. Bioquim. argentina, 1945, 12, 93; C. A., 1945, 4563.
308. J. S. Sharpe. Brit. Med. J., 1945, 263; Chem. et ind., 1946, 56, 27; C. A., 1947, 5165.
309. E. A. Gordo. Trabajo inst. nac. cienc. med., 1942, 325; C. A., 1950, 5264.
310. С. В. Бруевич, А. В. Трофимов и А. Н. Гартман. Тр. Гос. океанографич. ин-та, 1933, 3, 61.
311. А. В. Трофимов. Тр. Гос. океанографич. ин-та, 1933, 3, 96 и 1938, 7, 57—67.
312. Г. Е. Владимиров и И. А. Эпштейн. Микрохимия, 1935, 18, 58.
313. H. Flobod. Kgl. Norske Videnskab. Selkabs, Tordh, 1939, 12, 153; C. A., 1941, 1350.
314. E. П. Мизгирева и Л. Н. Антропов. Фармация, 1940, 5, 1—9; C. A., 1940, 8180.
315. С. К. Чирков. Зав. лаб., 1946, 12, 777.
316. М. Б. Чигорль. Зав. лаб., 1949, 15, 523.
317. H. Kibbi, H. Herenstrick a. W. D. Tredwell. Helv. Chem. Acta, 1949, 32, 723; C. A., 1949, 6942.
318. С. К. Чирков и А. Н. Шникельман. Журн. прикл. химии, 1934, 7, 1511.
319. С. К. Чирков и А. Н. Шникельман. Журн. прикл. химии, 1934, 7, 1270.
320. С. К. Чирков. Зав. лаб., 1935, 4, 402.
321. С. К. Чирков. Журн. прикл. химии, 1935, 8, 1498.
322. С. К. Чирков и М. С. Шисе. Зав. лаб., 1937, № 1, 40.
323. С. К. Афанасьев, М. А. Портнов и Ю. Н. Чайелкин. Зав. лаб., 1938, 7, № 5, 547.
324. O. Tomisek a. J. Filirovic. Collection Czechoslov. Chem. Comun. 1938, 10, 353; C. A., 1938, 8478.
325. M. A. Портнов и С. И. Элькина. Зав. лаб., 1945, 6, 527.
326. M. A. Портнов и С. И. Элькина. Зав. лаб., 1947, 4, 411.
327. Willard a. Fenwick. J. Am. Chem. Soc., 1925, 45, 623.
328. R. F. Newton a. E. R. Newton. Eng. Chem., 1934, 6, 213; C. A., 1934, 3687.
329. R. Flatt. Helv. Ch. Acta, 1934, 17, 1494; C. A., 1935, 1032.
330. R. Cernatesck a. R. Ralea. Ann. sci. Univ. Jassy, 1934, 20, 118; C. A., 1935, 3257.
331. B. Singh a. J. H. Malik. J. Indian. Chem. Soc., 1937, 14, 435; C. A., 1938, 880.
332. F. L. Hahn. Mikrochemie, 1935, 17, 222; Гидрохимические материалы, 1939, 11, 274.
333. С. Г. Михлин. Тр. Всес. конф. по аналит. химии, 1943, 2, 507.
334. В. И. Бахман. Гидрохимические материалы, 1950, 18, 59.
335. H. A. Laitinen, W. P. Jennings a. T. D. Parkes. Ind. Eng. Chem., 1946, 18, 355, 358.
336. D. Lydecker. Acta Chem. Scand., 1949, 3, 259; C. A., 1949, 8947.
337. W. S. Wooster, P. S. Farrington a. E. H. Swift. Anal. Chem., 1949, 21, 1457; C. A., 1950, 2411.
338. M. Тобин и Н. Фельдман. ЖФХ, 1934, 13, 6, 818. ХРЖ, 1940, 2, 58.
339. J. J. Lingane a. Lyndon. A. Small. Anal. Chem., 1949, 21, 1119; C. A., 1949, 8972.
340. S. Нигано. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1934, 37, 177; C. A., 1934, 5363.
341. S. Нигано. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1935, 38, 175; C. A., 1935, 5379.

Определение иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу 119

342. A. del Campo, T. Burriela, L. Garcia Escolar. Anales Soc. Espan fis quim [5], 35, 47; C. A., 1940, 5373.
343. A. del Campo a, L. Garcia Escolar. Anales Soc. Espan fis quim, 1945, 41, 176; C. A., 1949, 8967.
344. B. E. Shahrokh a. R. M. Chesbro. Anal. Chem., 1949, 21, 1003; C. A., 1949, 8960.
345. J. J. Custer a. S. Natelson. Anal. Chem., 1949, 21, 1005; C. A., 1949, 8961.
346. В. К. П р о к о ф'е в. Бюлл. АН СССР, сер. физ., 1945, 9, 691.
347. A. Gattereg. Spectrochim. Acta, 1948, 3, 214; C. A., 1948, 7650.
348. Г. И. К и б ис о в, С. В. К и я з е в а и М. К. Т а р а к а н о в а. Зав. лаб., 1947, 12, 1493.
349. Г. И. К и б ис о в. Журн. анал. химии, 1950, 5, в. I, 12, 1493.
350. И. М. Ко р е и м а н. Журн. прикл. химии, 1934, 8, 847.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XX

Н. Г. ФЕСЕНКО

ВСПЕНИВАЕМОСТЬ КИПЯЩИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ:
 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ —(СМЕСЬ 50% NaOH и 50% Na_2CO_3)
 и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$

В наших предыдущих работах [1, 2] были сообщены результаты изучения вспениваемости кипящих растворов трехкомпонентных смесей электролитов $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$. Выбор указанных электролитов был обусловлен тем, что они составляют основную солевую массу котловой воды. Зависимость вспениваемости от состава и концентрации растворов оказалась сложной и была представлена графически.

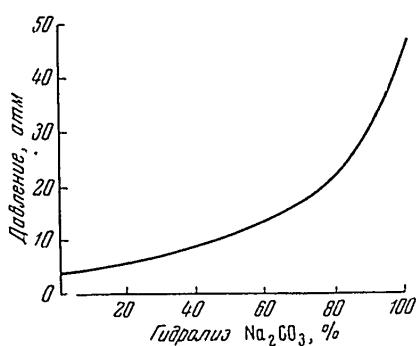


Рис. 1. Гидролиз раствора Na_2CO_3 при различных давлениях пара

бражение такой системы в широком интервале концентраций, и в равной мере пользование графиком в дальнейшем связано с известными техническими трудностями. Вследствие этого нам разрешена более узкая задача — изучение системы, характерные для вод паровых котлов вполне определенных заданных давлений пара, что дало возможность путем, показанным ниже, свести изучаемые системы к трехкомпонентным.

Известно, что по мере роста давления пара в кotle, а значит и температуры кипения воды растет степень гидролиза содержащегося в котловой воде карбоната натрия. Это приводит к равновесным состояниям, изображенным графически [3] (рис. 1).

Из графика следует, что котловая вода содержит NaOH и Na_2CO_3 не в произвольных количествах. Каждому давлению пара в кotle соответствует определенное отношение концентраций NaOH и Na_2CO_3 . Так, до давления в 3 атм. гидролиз соды происходит столь незначительно, что им можно пренебречь. При давлении в 12 атм. гидролиз соды проходит на 50%. При давлении 25 атм. наблюдается равновесие между 85% NaOH

и 15% Na_2CO_3 . При давлениях в 50 атм. и выше сода полностью гидролизуется до NaOH .

Наличие постоянного отношения между NaOH и Na_2CO_3 в воде паровых котлов, работающих на заданном давлении пара, дало возможность вести изучение растворов, содержащих 4 электролита, как трехкомпонентные.

В качестве первых двух компонентов были выбраны хлорид и сульфат натрия, а в качестве третьего компонента — смеси NaOH и Na_2CO_3 с постоянным отношением концентраций.

Из многообразия возможных систем мы выбрали систему $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ (50% $\text{NaOH} + 50\%$ Na_2CO_3), характерную для котлов низкого давления пара (12 атм.), где наблюдается отношение концентраций NaOH к Na_2CO_3 , равное единице, и систему в полном смысле слова трехкомпонентную — $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$, характерную для воды котлов высокого давления пара (свыше 50 атм.), где Na_2CO_3 отсутствует.

Указанные системы были изучены в широких пределах концентраций. Для системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$ были взяты концентрации как обычные для котлов высокого давления, так и повышенные.

Вспениваемость кипящих в железной колбе растворов смесей электролитов изучали с суммарными концентрациями 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мг-экв/л методом пенистого переброса [4] с изменениями [5], принятыми в ранее выполненных работах [1, 2]. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2, на основании которых построены графики. Принцип построения графиков описан ранее [1].

Вспениваемость растворов $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-$ (50% $\text{NaOH} + 50\%$ Na_2CO_3)

Из диаграмм для растворов смесей $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ — (50% $\text{NaOH} + 50\%$ Na_2CO_3) следует (рис. 2), что вспениваемость при 20 мг-экв/л незначительна.

Величины пенистого переброса (Π) изменяются от 20 до 30 мл. При концентрации 40 мг-экв/л имеется изофрода (кривая одинаковой вспениваемости), идущая от средней точки двойной системы $\text{NaCl}-(50\%\text{NaOH} + 50\%\text{Na}_2\text{CO}_3)$ до средней точки системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$. Область, заключенная между изофродой и точкой, соответствующей раствору одного сульфата натрия, обладает пенистым перебросом > 50 мл. Истинное значение величин пенистого переброса приведено в табл. 1.

При концентрации в 60 мг-экв/л диаграмма содержит восемь различных полей вспениваемости, причем величины Π лежат в пределах от $\Pi > 50$ до $\Pi > 400$ мл. Величины максимального пенистого переброса находятся в области раствора и в средней части двойной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-(50\%\text{Na}_2\text{CO}_3 + 50\%\text{NaOH})$. Диаграмма для концентрации 80 мг-экв/л содержит три поля с величинами $\Pi > 300, > 350, > 400$ мл. Диаграммы для концентраций в 100 и 120 мг-экв/л содержат исключительно величины максимального пенистого переброса.

Вспениваемость растворов $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$

Диаграмма для трехкомпонентной системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$ (рис. 3) при 20 мг-экв/л содержит величины пенистого переброса от 15 до 30 мл.

При этой концентрации, так же как и в рассмотренной выше системе, вслениваемость весьма незначительна.

При 40 мг-экв/л имеется 2 изофроды и 3 поля с величинами $\Pi < 50$, > 50 и > 100 мл. Истинные значения величин пенистого переброса приведены в табл. 2.

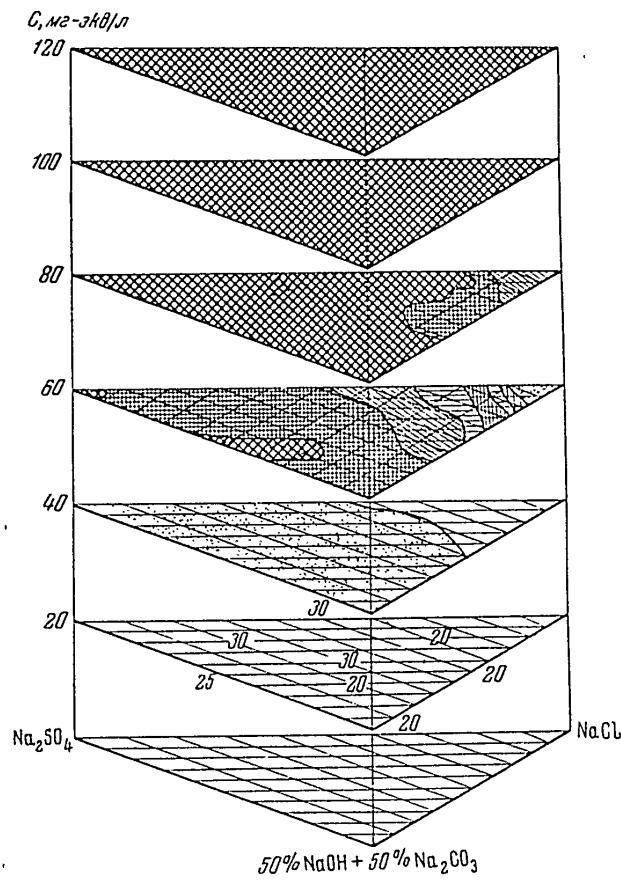


Рис. 2. Зависимость вслениваемости от состава и суммарной концентрации растворов смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ — (50% $\text{NaOH} + 50\%$ Na_2CO_3)

Диаграмма при концентрации 60 мг-экв/л содержит 8 полей с величинами $\Pi > 50$, > 100 , > 150 , > 200 , > 250 , > 300 , > 350 и > 400 мл. Максимальная величина пенистого переброса соответствует раствору Na_2SO_4 .

Диаграмма для 80 мг-экв/л содержит 3 поля с величинами $\Pi > 300$, > 350 и > 400 мл. Диаграммы для суммарных концентраций в 100 и 120 мг-экв/л содержат только поля с величинами пенистого переброса более 400 мл.

Таблица 1

Зависимость величины пенистого переброса от концентрации и состава раствора смеси $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-(50\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 50\% \text{ NaOH})$

Состав смеси электролитов, %			Суммарная концентрация смеси электролитов, мг-экв/л					
			20	40	60	80	100	120
NaCl	Na_2SO_4	$50\% \text{ NaOH} + 50\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$	Величина пенистого переброса, мл					
90	—	10	—	25	80	315	410	410
80	—	20	—	30	120	330	410	410
80	10	10	—	30	175	370	415	420
70	—	30	—	40	210	350	420	410
70	10	20	—	40	250	370	415	420
70	20	10	—	40	280	415	420	430
60	—	40	—	40	250	370	420	420
60	10	30	—	40	300	360	420	420
60	20	20	20	50	310	410	420	430
60	30	10	—	50	320	410	420	430
50	—	50	20	50	300	370	420	425
50	10	40	—	55	320	370	430	430
50	20	30	—	60	345	400	430	430
50	30	20	—	60	350	410	420	430
50	40	10	—	55	350	410	425	430
40	—	60	—	55	330	380	430	430
40	10	50	—	60	330	390	425	430
40	20	40	—	60	360	415	430	430
40	30	30	—	70	355	410	430	430
40	40	20	—	70	350	410	430	430
40	50	10	—	60	360	415	430	430
30	—	70	—	55	350	390	430	430
30	10	60	—	60	360	400	435	435
30	20	50	—	60	370	420	430	435
30	30	40	—	70	380	415	430	430
30	40	30	—	70	370	410	430	430
30	50	20	—	70	380	415	430	430
30	60	10	—	70	370	420	430	430
20	—	80	—	60	360	405	430	435
20	10	70	—	70	380	405	430	435
20	20	60	20	70	390	405	435	435
20	30	50	—	80	400	405	435	435
20	40	40	—	70	390	410	430	430
20	50	30	—	80	390	410	430	430
20	60	20	30	80	390	420	430	430
20	70	10	—	70	370	435	435	430
10	—	90	—	60	370	400	435	435
10	10	80	—	70	370	400	430	435
10	20	70	—	70	390	405	430	435
10	30	60	—	80	410	405	435	440
10	40	50	—	80	410	410	435	435
10	50	40	—	80	390	410	435	430
10	60	30	—	80	390	410	430	435
10	70	20	—	80	390	420	430	430
10	80	10	—	80	390	430	430	430
—	10	90	—	70	380	400	435	435
—	20	80	—	80	380	405	430	435
—	30	70	—	80	390	405	430	435
—	40	60	—	90	405	415	435	440
—	50	50	25	85	410	420	435	435
—	60	40	—	80	400	420	430	430
—	70	30	—	80	390	420	430	430
—	80	20	—	80	390	425	430	430
—	90	10	—	80	390	425	430	430

Таблица 2

Зависимость величины пенистого переброса от концентрации и состава раствора смеси $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$

Состав смеси электролитов, %			Суммарная концентрация смеси электролитов, мг-экв/л					
			20	40	60	80	100	120
NaCl	Na_2SO_4	NaOH	Величина пенистого переброса, мл					
			—	—	—	—	—	—
90	10	—	20	90	320	405	410	410
80	10	10	30	150	330	410	420	420
80	20	—	45	250	400	420	425	425
70	10	20	35	160	340	410	420	420
70	20	10	40	220	420	420	430	430
70	30	—	40	300	415	430	430	430
60	10	30	30	190	360	420	410	410
60	20	20	35	270	430	420	430	430
60	30	10	40	300	420	420	430	430
60	40	—	45	345	410	420	430	430
50	10	40	40	230	390	420	420	420
50	20	30	40	250	430	430	420	420
50	30	20	40	340	425	420	430	430
50	40	10	40	345	410	420	430	430
40	10	50	40	260	380	420	420	420
40	20	40	50	255	410	420	420	420
40	30	30	50	345	430	420	430	430
40	40	20	50	350	425	420	430	430
40	50	10	60	355	420	430	420	420
40	60	—	55	370	415	430	430	430
30	10	60	50	270	380	420	420	420
30	20	50	60	300	420	430	420	420
30	30	40	80	345	420	430	430	430
30	40	30	70	355	425	420	430	430
30	50	20	60	360	425	430	430	430
30	60	10	60	360	425	420	430	430
30	70	—	60	370	435	430	430	430
20	10	70	—	45	300	400	420	420
20	20	60	20	55	330	420	430	430
20	30	50	—	80	345	420	420	430
20	40	40	—	90	355	420	420	430
20	50	30	—	80	360	420	420	430
20	60	20	20	70	370	430	430	430
20	70	10	—	60	390	430	430	430
20	80	—	—	65	390	440	440	440
10	10	80	—	40	315	400	430	420
10	20	70	—	60	330	420	430	430
10	30	60	—	80	345	420	420	430
10	40	50	—	85	350	420	420	425
10	50	40	—	80	360	420	420	430
10	60	30	—	90	370	420	420	430
10	70	20	—	90	380	425	425	430
10	80	10	—	80	390	425	430	430
10	90	—	—	75	395	430	430	430

Приложение изученных систем к оценке качества котловой воды

Непосредственное рассмотрение построенных диаграмм дает возможность судить лишь о том, будет ли данный раствор, при прочих равных условиях, обладать большей или меньшей вспениваемостью, сравнительно

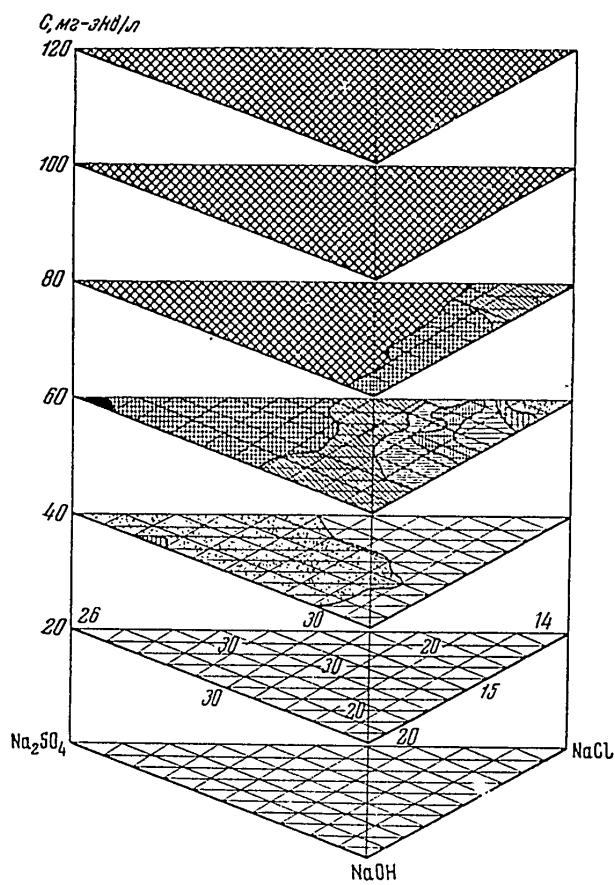


Рис. 3. Зависимость вспениваемости от состава и суммарной концентрации растворов смесей $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$

с раствором другого состава и концентрации. Заключение же о количественном проявлении вспенивания в кotle с определенными техническими данными и режимом работы можно сделать лишь после соответствующей увязки наших диаграмм с явлениями, наблюдаемыми в данном паровом кotle. Пути этой увязки изложены ранее [1], где диаграммы тройных систем $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$ были связаны с работой опытного котла низкого давления пара. Эта связь была осуществлена в общем для случая, когда равновесия гидролиза Na_2CO_3 в кotle не было достигнуто, что имеет место в первые минуты после подкачки в котел питательной воды, содержащей тот или иной избыток соды,

Так же как и ранее, поведение вод в паровом котле низкого давления пара можно связать с диаграммой $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-(50\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 50\% \text{NaOH})$. Это даст возможность судить о поведении котловой воды, содержащей одновременно сульфат и хлорид натрия, при установившемся равновесии реакции гидролиза Na_2CO_3 . Для такой увязки, как и прежде, воспользуемся данными Фоука и Ульмера [6].

Приимая, как прежде, что 200 мл переброса в наших опытах соответствуют всенепицаемости, доходящей до переброса пены в паропровод в опытах Фоука, мы построили графики изоконцентрат (рис. 4), пользуясь данными табл. 1.

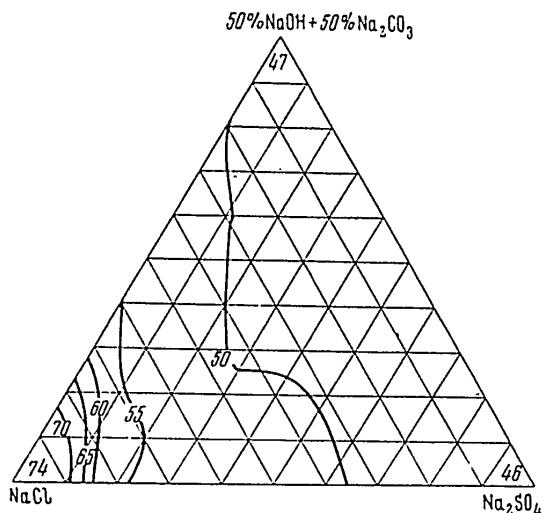


Рис. 4. Изоконцентраты при величине пенистого переброса, равного 200 мл системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-(50\% \text{NaOH} + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3)$

Из графика видно, что всенепицаемость раствора Na_2SO_4 с концентрацией 46 мг-экв/л равна всенепицаемости раствора, содержащего 50% NaOH и 50% Na_2CO_3 с суммарной концентрацией в 47 мг-экв/л.

Добавка NaCl к растворам Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и NaOH до 30%-ного содержания при неизменной суммарной концентрации почти не влияет на величину всенепицаемости, дальнейшая добавка NaCl при соблюдении того же условия уменьшает всенепицаемость и только увеличение суммарной концентрации вначале до 50, затем до 55 мг-экв/л и т. д., п. наконец, в случае раствора одного только NaCl — до 74 мг-экв/л, сохраняет величину пенистого переброса, равную 200 мл. Приведенный график дает возможность судить о предельных концентрациях смесей электролитов, вызывающих всенепицаемость в указанных опытных котлах.

График для котлов высоких давлений не был построен ввиду отсутствия экспериментальных данных для указанных котлов.

Следует отметить, что приводимые графики выясняют противоречия в высказывании отдельных авторов о характере всенепицаемости вод в котлах высокого и низкого давления. В то время как большинство авторов считает, что всенепицаемость в котлах высокого давления пара больше,

иежели в котлах низкого давления, часть авторов придерживается противоположного мнения. Наши же графики показывают, что зависимость вспениваемости от концентрации и состава вод котлов высокого и низкого давления весьма близки. Незначительные изменения в составе вод вызывают резкие изменения вспениваемости.

Различные авторы приходят к противоречивым выводам из-за того, что не учитывают незначительное различие в составе вод.

ВЫВОДЫ

1. Изучена вспениваемость кипящих в железной колбе водных растворов трехкомпонентных смесей электролитов: $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-(50\% \text{NaOH} + 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$; результат представлен графически.

2. Высказано объяснение противоречивости взглядов отдельных авторов о характере вспениваемости вод в котлах низкого и высокого давления.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
Новочеркасск

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Фесенко. Вспениваемость кипящих водных растворов трехкомпонентных смесей $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$. Гидрохимические материалы, 1950, 19, 13.
2. Н. Г. Фесенко. Вспениваемость кипящих растворов смесей электролитов, преобладающих в котловой воде. Докт. АИ СССР, 1950, 72, № 3, 547—550.
3. Верль-Лунгс. Химико-технические методы исследования, т. II, ч. 1, в. 1. М., ОПТИ, Химторгиз, 1936, стр. 159.
4. С. А. Дуров. Вспенивание и выброс котловой воды. Журн. прикл. химии, 1940, 13, 693.
5. Н. Г. Фесенко. К изучению вспениваемости кипящих водных растворов методом пенистого переброса, Гидрохимические материалы, 1950, 18, 23—32.
6. C. W. Foulk a. R. Ulmer. Said matter in boiler water foaming. Ind. Eng. Chem., 1938, 30, 158.

СОДЕРЖАНИЕ

-М. И. Кривенцов, К. Г. Лазарев и И. Г. Фесенко. К вопросу о минерализации воды Куйбышевского водохранилища и части р. Волги от водохранилища до г. Вольска	3
А. А. Зенин и Г. С. Коновалов. К содержанию мышьяка, бора, брома, иода и фтора в воде р. Кубани	18
Б. А. Скопинцев. Еще раз о подледном гидрохимическом режиме Волги зимой 1939 г.	22
Ф. М. Клюевский. Условия рациональной эксплуатации прудов . .	29
И. Г. Дружинин. К гидрохимической характеристике поверхностных и грунтовых вод района озера Эбейты	35
М. П. Головков. О гидрохимии природных льдов	46
В. Я. Еременко. К методике взятия образцов вод из буровых скважин для определения агрессивной углекислоты	49
Т. В. Дышко. Применение микрометода Кильдаля к определению органического азота в природных водах	53
Л. П. Крылова. Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод	63
Е. А. Николаева. О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ в пресных водах	68
Ю. С. Шидловская - Овчинникова. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа	79
<u>О. П. Опарина</u> и О. В. Митягина. Определение растворенного кислорода в присутствии солей закиси железа	92
Ю. С. Шидловская - Овчинникова. Получение воды, не содержащей растворенного кислорода	98
И. А. Гончарова. Литература, относящаяся к методике определения иодидов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу . .	101
Н. Г. Фесенко. Вспениваемость кипящих растворов электролитов $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ — (смесь 50% NaOH и 50% Na_2CO_3) и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$	120

Утверждено к печати Гидрохимическим институтом Академии Наук СССР
Редактор издательства И. И. Шкллерская. Технический редактор Т. В. Полякова
Корректор В. Т. Макаров

РИСО № 33-18В. Т-04266. Изд. № 3858. Тип. заказ № 759. Подп. и печ. 10/VII 1953 г.
Формат бум. 70×108 $\frac{1}{4}$. Печ. л. 10,96+2 вклейки. Уч.-издат. л. 10,7 + 2 вкл. (0,2 уч.-издат. л.)
Тираж 1500. Цена по предварительному 1952 г. 7 руб. 70 коп.

1-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, В. О. 9 лин., д. 12